

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 2 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 1 1 9 3 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 1 1 9 3 7]

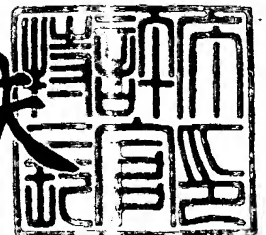
願 人 株式会社リコー
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年 4 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 0309895
【提出日】 平成16年 1月20日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03G 9/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 寺岡 努
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 佐々木 努
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 黒鳥 恒夫
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 板谷 正彦
【特許出願人】
 【識別番号】 000006747
 【氏名又は名称】 株式会社リコー
 【代表者】 桜井 正光
【代理人】
 【識別番号】 100098626
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 黒田 壽
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 79186
 【出願日】 平成15年 3月20日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 000505
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9808923

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも樹脂及び有色物質からなる有色粒子と、これの分散媒となる液体とを有し、潜像担持体上の潜像に該有色粒子を付着させて該潜像を現像する液体現像剤において、上記液体中における上記有色粒子の分散を促進する分散促進物質として、該有色粒子とは逆極性の電荷を帯びるものを、1重量部の該有色粒子に対して0.05～20重量部の割合で該液体中に含有せしめたことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 2】

請求項1の液体現像剤において、上記分散促進物質として、表面に上記有色粒子とは逆極性の極性基を有するものを用いたことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 3】

請求項2の液体現像剤であって、上記分散促進物質が、上記極性基として少なくともカルボキシル基又は水酸基の何れか一方を有することを特徴とする液体現像剤。

【請求項 4】

請求項1、2又は3の液体現像剤において、上記分散促進物質として、平均分子量が1000以上のものを用いたことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 5】

請求項1、2、3又は4の液体現像剤において、上記分散促進物質として、メチルメタアクリレート（アクリル）又はこれを主成分とする化合物を用いたことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 6】

請求項5の液体現像剤において、上記化合物として、グラフト共重合体を用いたことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 7】

請求項6の液体現像剤において、上記液体としてシリコンオイルを用いるとともに、上記グラフト共重合体としてそのグラフト部にシリコンを含有するものを用いたことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 8】

請求項6又は7の液体現像剤において、上記グラフト共重合体として、平均分子量が500～10000のものを用いたことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 9】

請求項1、2、3、4、5、6、7又は8の液体現像剤において、上記液体として、非プロトン性のものを用いたことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 10】

請求項9の液体現像剤において、上記液体として、粘度が $10 \sim 1000$ [mPa・s]、電気抵抗が 1×10^{12} [$\Omega \cdot \text{cm}$]以上、表面張力が 30 [dyne/cm]以下、且つ沸点が 100 [°C]以上のものを用いたことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 11】

請求項10の液体現像剤において、上記液体として、少なくともフェニルメチルシロキサン、ジメチルポリシロキサン又はポリジメチルシクロシロキサンの何れか1つを含有するシリコン系液体を用いたことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 12】

請求項1乃至11の何れかの液体現像剤において、上記分散促進物質として、粒状のものを用いたことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 13】

請求項 12 の液体現像剤において、
上記分散促進物質として、平均粒径が $0.001 \sim 1$ [μm] のものを用いたことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 14】

請求項 1 乃至 13 の何れかの液体現像剤において、
上記有色粒子として、体積平均粒径が $0.1 \sim 6.0$ [μm] のものを用い、該有色粒子の濃度を $5 \sim 40$ [重量%] としたことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 15】

請求項 1 の液体現像剤において、
上記有色粒子として、上記分散促進物質と、塩基性基と、上記液体に対する親和性を付与する親和性基とを表面に備えるものを用いたことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 16】

請求項 1 の液体現像剤において、
上記有色粒子として、上記分散促進物質と、酸性基と、上記液体に対する親和性を付与する親和性基とを表面に備えるものを用いたことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 17】

請求項 15 又は 16 の液体現像剤において、
上記液体に対して相溶性を有する電荷制御剤であって酸性基を有するものを、上記有色粒子とともに上記液体中に含有したことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 18】

請求項 15 又は 16 の液体現像剤において、
上記液体に対して相溶性を有する電荷制御剤であって塩基性基を有するものを、上記有色粒子とともに上記液体中に含有したことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 19】

請求項 15 又は 16 の液体現像剤において、
上記液体に対して相溶性を有する電荷制御剤であって金属を有するものを、上記有色粒子とともに上記液体中に含有したことを特徴とする液体現像剤。

【請求項 20】

潜像担持体と、
該潜像担持体表面に液体現像剤を接触させ、該表面上の潜像に有色粒子を付着させて該潜像を現像する現像手段とを備え、
該現像手段により該潜像担持体表面上の潜像に該有色粒子を付着させて得たトナー像を最終的に記録材上に転移させて画像を形成する画像形成装置において、
上記液体現像剤として、請求項 1 乃至 19 の何れかの液体現像剤を用いたことを特徴とする画像形成装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】液体現像剤及び画像形成装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、液体中にトナー等の有色粒子を含有し、電子写真プロセス等で形成された潜像にその有色粒子を付着させて潜像を現像する液体現像剤に関するものである。また、かかる液体現像剤を用いて画像を形成する複写機、ファクシミリ、プリンタ等の画像形成装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、この種の液体現像剤として、イソパラフィン系炭化水素を主成分とする有機溶媒中にトナーを分散せしめたものが知られている（例えば特許文献1等）。かかる有機溶媒としては、エクソン社製のアイソパー（Isopar：商品名）、シェル化学社製のシェルスール（Shell-sol：商品名）、フィリップ石油会社製のソルトール（Soltol：商品名）などが市場に出回っている。

【0003】

一方、不揮発性の液体中に有色粒子を分散せしめた液体現像剤も種々知られている。不揮発性の液体として、シリコンオイルを用いたものが代表的である（例えば特許文献2等）。

【0004】

また、液体現像剤を用いて画像を形成する液体式画像形成装置としては、例えば特許文献3に記載のものが知られている。

【0005】

【特許文献1】特開平5-045937号公報

【特許文献2】特開平12-206738号公報

【特許文献3】特開2001-305887号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記特許文献1に記載の液体現像剤のように、液体として従来の揮発性の高いイソパラフィン系炭化水素を主成分とする有機溶媒を用いるものでは、次のような不具合があった。即ち、イソパラフィン系炭化水素は揮発性が高くて取り扱いが非常に厄介なのである。

【0007】

一方、上記特許文献2に記載の液体現像剤のように、不揮発性の液体を用いるものでは、有害な揮発ガスを発生させないので、上述の不具合を解消することができる。しかしながら、この種の液体現像剤では、現像工程、転写工程、定着工程という一連の画像形成プロセスにおいて、有色粒子と液体との比率が工程毎に上手くコントロールできていないと、画質劣化が生じ易くなる。例えば、現像工程においては、液体現像剤を担持している現像剤担持体から、潜像を担持している潜像担持体に向けて、有色粒子を電気泳動させるのであるが、液体の割合が少な過ぎると有色粒子を良好に電気泳動させることができない。転写工程も同様に、可視像を構成している有色粒子を潜像担持体から転写紙等の記録体に十分に電気泳動させるだけの液体量が必要になる。にもかかわらず、先の現像工程において電気泳動させた有色粒子を潜像に付着させた一方で、液体の大半を現像剤担持体上に残して現像後の可視像から分離しているため、転写工程では有色粒子の電気泳動をより困難にする。以上のように、現像工程から転写工程に至るまでは、可視像中から過剰量の液体を奪ってしまわないようにコントロールする必要がある。ところが、転写紙等の記録体に転写せしめた可視像を加熱定着せしめる際には、記録体に過剰の液体を吸わせていると、可視像の記録体への固着を阻害して定着性を悪化させてしまう。液体として不揮発性のものを用いているので、可視像の転写に伴って記録体にその液体を吸収させてしまうと、かかる定着性の悪化が避けられなくなってしまう。転写工程では、可視像を電気泳動させる

に足りるだけの液体量を確保しつつ、後の定着処理を阻害させない程度にその液体量を抑える必要があるのである。

【0008】

そこで、本出願人は先に、上記特許文献3において、現像によって得られた可視像を記録体に転写するのに先立って、その可視像から余剰な液分を除去する液体式画像形成装置を提案した。この液体式画像形成装置によれば、定着処理を阻害するほど多量の液分を含んでいる可視像から、転写に必要な量を超える余剰な液分を除去することで、良好な転写性を確保しつつ、後の定着不良を抑えることができる。

【0009】

しかしながら、本発明者らはその後の鋭意研究により、この液体画像形成装置をもってしても、可視像の定着を阻害してしまう場合があることを見出した。具体的には、液体現像剤中における有色粒子の分散性にムラがあると、どうしても現像濃度ムラを引き起こしてしまう。液体現像剤中で、トナー濃度の高い箇所と低い箇所とが生じてしまうからである。そこで、有色粒子たるトナーと、これの分散を促進する分散剤とを、不揮発性の液体たるシリコンオイル中に分散せしめた液体現像剤を試作した。この分散剤は、トナー粒子の表面に吸着してその立体構造によってトナー粒子同士の接触を抑えることで、各トナー粒子を液体中に良好に分散せしめることができる。試作した液体現像剤を上述の液体式画像形成装置にセットして、実際に画像を出力してみた。すると、トナー粒子の良好な分散によって現像濃度ムラを有効に抑えることができた一方で、定着性を悪化させてしまった。これは次に説明する理由による。即ち、転写前の可視像から余剰の液分を除去する際に分散剤をどうしても可視像中に残してしまう。そして、分散剤そのものや、それに吸収されている液分によって定着性を悪化させていたのである。

【0010】

本発明は、以上の背景に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、次のような液体現像剤を提供することである。即ち、揮発ガスの発生によって取り扱い性を悪化させることなく、有色粒子の分散不均一化による現像濃度ムラ、液量不足による転写不良、液量過多による定着不良を何れも抑えることができる液体現像剤である。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、以下に説明するような鋭意研究に基づいて本発明を完成させるに至った。即ち、本発明者らは、あるとき、トナーとは逆極性の電荷を帯びる分散剤を用いて液体現像剤を試作した。そして、これによって実際に画像を出力してみたところ、驚いたことに、分散剤を混合しているにもかかわらず、優れた定着性が得られた。その代わりに、転写不良による白抜けを発生させてしまった。トナー像の一部を転写の際に転写元の間転写体に残してしまったのである。転写の際に液体量を不足させてトナーを中間転写体から記録体（転写紙）に良好に電気泳動させることができなかったことが原因である。転写工程後の記録体や中間転写体上に分散剤は殆ど存在していなかった。液体だけでなく、分散剤も転写工程の際に殆ど存在していなかったのである。これは、現像工程の際に、液体現像剤中のトナーを現像剤担持体（現像ローラ）側から潜像担持体（感光体）側に電気泳動させる一方で、トナーと逆極性の分散剤を逆方向に電気泳動させて現像剤担持体側に集結させたためである。

【0012】

本発明者らは、次に、液体現像剤中における分散剤の比率を増やして同様の実験を行った。すると、定着不良も転写不良も生じていない良質の画像を形成することができた。転写工程後の記録体に液体や分散剤は殆ど認められなかった。これに対し、中間転写体上では、適量の液体とともに、分散剤を確認することができた。このことから、転写工程まで残されていた分散剤とトナー粒子との間に形成された空隙に適量の液体が保持されていたことにより、可視像中のトナーを良好に電気泳動させることができたと考えられる。また、転写工程まで残されていた分散剤が周りの液体を引き連れながら中間転写体に向けてトナーとは反対方向に電気泳動したことにより、記録体への過剰な吸液を抑えることができ

たと考えられる。

【0013】

以上のように、分散剤として、トナーとは逆極性の電荷を帯びるものを用い、その液体中における濃度を適切に調整すれば、各工程における液体の量を上手くコントロールし得ることがわかった。本発明者らが、更に鋭意研究を重ねた結果、トナー 1 重量部に対して分散剤を 0.05～20 重量部の範囲で混合すれば、良好な画像を形成し得ることもかわった。分散剤の混合比が 0.05 重量部を下回ると、転写工程の際にトナーを良好に電気泳動させることができず、白抜けを発生させてしまった。また、20 重量部を上回ると、記録体中に多量の分散剤や液体を吸収させて定着不良を引き起こしてしまった。

【0014】

そこで、上記目的を達成するために、請求項 1 の発明は、少なくとも樹脂及び有色物質からなる有色粒子と、これの分散媒となる液体とを有し、潜像担持体上の潜像に該有色粒子を付着させて該潜像を現像する液体現像剤において、上記液体中における上記有色粒子の分散を促進する分散促進物質として、該有色粒子とは逆極性の電荷を帯びるものを、1 重量部の該有色粒子に対して 0.05～20 重量部の割合で該液体中に含有せしめたことを特徴とするものである。

また、請求項 2 の発明は、請求項 1 の液体現像剤において、上記分散促進物質として、表面上に上記有色粒子とは逆極性の極性基を有するものを用いたことを特徴とするものである。

また、請求項 3 の発明は、請求項 2 の液体現像剤であって、上記分散促進物質が、上記極性基として少なくともカルボキシル基又は水酸基の何れか一方を有することを特徴とするものである。

また、請求項 4 の発明は、請求項 1、2 又は 3 の液体現像剤において、上記分散促進物質として、平均分子量が 1000 以上のものを用いたことを特徴とするものである。

また、請求項 5 の発明は、請求項 1、2、3 又は 4 の液体現像剤において、上記分散促進物質として、メチルメタアクリレート（アクリル）又はこれを主成分とする化合物を用いたことを特徴とするものである。

また、請求項 6 の発明は、請求項 5 の液体現像剤において、上記化合物として、グラフト共重合体を用いたことを特徴とするものである。

また、請求項 7 の発明は、請求項 6 の液体現像剤において、上記液体としてシリコンオイルを用いるとともに、上記グラフト共重合体としてそのグラフト部にシリコンを含有するものを用いたことを特徴とするものである。

また、請求項 8 の発明は、請求項 6 又は 7 の液体現像剤において、上記グラフト共重合体として、平均分子量が 500～10000 のものを用いたことを特徴とするものである。

また、請求項 9 の発明は、請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 の液体現像剤において、上記液体として、非プロトン性のものを用いたことを特徴とするものである。

また、請求項 10 の発明は、請求項 9 の液体現像剤において、上記液体として、粘度が $10 \sim 1000$ [mPa・s]、電気抵抗が 1×10^{12} [$\Omega \cdot \text{cm}$] 以上、表面張力が 30 [dyne/cm] 以下、且つ沸点が 100 [°C] 以上のものを用いたことを特徴とするものである。

また、請求項 11 の発明は、請求項 10 の液体現像剤において、上記液体として、少なくともフェニルメチルシロキサン、ジメチルポリシロキサン又はポリジメチルシクロシロキサンの何れか 1 つを含有するシリコン系液体を用いたことを特徴とするものである。

また、請求項 12 の発明は、請求項 1 乃至 11 の何れかの液体現像剤において、上記分散促進物質として、粒状のものを用いたことを特徴とするものである。

また、請求項 13 の発明は、請求項 12 の液体現像剤において、上記分散促進物質として、平均粒径が $0.001 \sim 1$ [μm] のものを用いたことを特徴とするものである。

また、請求項 14 の発明は、請求項 1 乃至 13 の何れかの液体現像剤において、上記有色粒子として、体積平均粒径が $0.1 \sim 6.0$ [μm] のものを用い、該有色粒子の濃度

を 5～40 [重量%] としたことを特徴とするものである。

また、請求項 15 の発明は、請求項 1 の液体现像剤において、上記有色粒子として、上記分散促進物質と、塩基性基と、上記液体に対する親和性を付与する親和性基とを表面に備えるものを用いたことを特徴とするものである。

また、請求項 16 の発明は、請求項 1 の液体现像剤において、上記有色粒子として、上記分散促進物質と、酸性基と、上記液体に対する親和性を付与する親和性基とを表面に備えるものを用いたことを特徴とするものである。

また、請求項 17 の発明は、請求項 15 又は 16 の液体现像剤において、上記液体に対して相溶性を有する電荷制御剤であって酸性基を有するものを、上記有色粒子とともに上記液体中に含有したことを特徴とするものである。

また、請求項 18 の発明は、請求項 15 又は 16 の液体现像剤において、上記液体に対して相溶性を有する電荷制御剤であって塩基性基を有するものを、上記有色粒子とともに上記液体中に含有したことを特徴とするものである。

また、請求項 19 の発明は、請求項 15 又は 16 の液体现像剤において、上記液体に対して相溶性を有する電荷制御剤であって金属を有するものを、上記有色粒子とともに上記液体中に含有したことを特徴とするものである。

また、請求項 20 の発明は、潜像担持体と、該潜像担持体表面に液体现像剤を接触させ、該表面上の潜像に有色粒子を付着させて該潜像を現像する現像手段とを備え、該現像手段により該潜像担持体表面上の潜像に該有色粒子を付着させて得たトナー像を最終的に記録材上に転移させて画像を形成する画像形成装置において、上記液体现像剤として、請求項 1 乃至 19 の何れかの液体现像剤を用いたことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0015】

これらの発明においては、液体として不揮発性のものを用いたことで、揮発ガスの発生によって取り扱い性を悪化させるという事態を解消することができる。

また、分散促進物質によって液体中の有色粒子の分散性を均一化せしめることで、有色粒子の分散不均一化による現像濃度ムラを抑えることができる。

また、有色粒子とは逆極性の電荷を帯びる分散促進物質を、1 重量部の有色粒子に対して 0.05～20 重量部混合せしめたことで、転写工程の可視像に適量の液体を残しつつ、定着工程の可視像に過剰量の液体を残さないといった適切な液量コントロールを可能にする。そして、このことにより、液量不足による転写不良、及び液量過多による定着不良を何れも抑えることができる。よって、揮発ガスの発生によって取り扱い性を悪化させることなく、有色粒子の分散不均一化による現像濃度ムラ、液量不足による転写不良、液量過多による定着不良を何れも抑えることができるという優れた効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明を適用した液体现像剤の一実施形態について説明する。

この液体现像剤は、少なくとも樹脂及び有色物質からなる有色粒子たるトナー粒子と、この液体中における分散を促進する分散促進物質とを、不揮発性の液体中に分散せしめたものである。トナーと分散促進物質との分散比率については、1 重量部のトナーに対して 0.05～10 重量部の分散促進物質という割合にしている。

【0017】

本発明者らは、不揮発性の液体としてシリコンオイルを用い、且つ、トナーと分散促進物質との混合比率を次のように調整した 7 種類の液体现像剤を試作した。

- (1) 現像剤 A：分散媒 9、トナー固形分 1、分散促進物質 0
- (2) 現像剤 B：分散媒 9、トナー固形分 1、分散促進物質 0.05
- (3) 現像剤 C：分散媒 9、トナー固形分 1、分散促進物質 0.1
- (4) 現像剤 D：分散媒 9、トナー固形分 1、分散促進物質 0.3
- (5) 現像剤 E：分散媒 9、トナー固形分 1、分散促進物質 1
- (6) 現像剤 F：分散媒 9、トナー固形分 1、分散促進物質 10

(7) 現像剤 G : 分散媒 9、トナー固形分 1、分散促進物質 20

【0018】

そして、これら液体現像剤を用いて実際に画像を出力してみた。画像の出力には、図 1 に示すプリンタを用いた。図 1 において、液体式画像形成装置であるプリンタは、潜像担持体たるドラム状の感光体 1 の周りに、帯電器 2、現像器 10、中間転写ドラム 3、除電器 4、感光体クリーニング装置 5 などを備えている。また、中間転写ドラム 3 に当接しながら回転する転写ローラ 6 や、図示しない領域に配設された露光装置なども備えている。

【0019】

上記感光体 1 は、その表面がアモルファスシリコン (a-Si) によって形成され、プリント時には図示しない駆動手段によって図中時計回りに一定速度で回転駆動せしめられる。そして、上記帯電器 2 からのコロナ放電によって暗中に例えば 600 [V] に一様帯電せしめられる。上記露光装置は、走査光学系を備えており、一様に帯電した感光体 1 の表面に対し、画像情報に基づいた LED 光やレーザ光による走査処理を施して露光する。感光体 1 の露光部分は、電位が減衰せしめられて例えば 50 [V] 以下の静電潜像となる。この静電潜像は、液体現像剤を用いる現像器 10 によって可視像としてのトナー像に現像される。なお、感光体 1 として、有機感光体 (OPC) を用いることもできる。また、帯電器 2 として、図示のようなコロナ放電による帯電を実現するものの他、感光体 1 に接触せしめた帯電ローラ等の帯電部材に所定の帯電バイアスを印加する方式のものなどを用いることもできる。また、露光によって静電潜像を形成するのではなく、潜像担持体たる誘電体と、潜像形成手段たるイオンフロー装置とによって潜像を形成してもよい。

【0020】

上記中間転写ドラム 3 は、感光体に当接して 1 次転写ニップを形成しながら、その表面をニップで感光体と順方向に移動させるように図中反時計回りに回転駆動せしめられる。この 1 次転写ニップには、感光体 1 の静電潜像と中間転写ドラム 3 と電位差によって 1 次転写電界が形成される。感光体 1 の回転に伴って 1 次中間転写ニップに進入した上記トナー像は、この 1 次転写電界やニップ圧の作用を受けて中間転写ドラム 3 上に静電的に 1 次転写される。なお、中間転写体として、図示の中間転写ドラム 3 の代わりに、複数のローラによって張架されながら無端移動する中間転写ベルトを用いてもよい。

【0021】

上記転写ローラ 6 は、中間転写ドラム 3 に当接して 2 次転写ニップを形成しながら、その表面をニップで中間転写ドラム 3 と順方向に移動させるように図中時計回りに回転駆動せしめられる。また、図示しない電源によって 2 次転写バイアスが印加される。この印加により、2 次転写ニップには 2 次転写電界が形成されている。一方、図示しない給紙手段は、中間転写ドラム 3 上のトナー像と同期させ得るタイミングを見計らって、記録体たる転写紙 P を 2 次転写ニップに向けて送り出す。2 次転写ニップで転写紙 P に密着せしめられた中間転写ドラム 3 上のトナー像は、2 次転写電界やニップ圧の影響を受けて転写紙 P 上に 2 次転写される。そして、転写紙 P とともに図示しない定着手段まで搬送され、ここで加熱されて転写紙 P 上に定着せしめられる。

【0022】

上記 1 次転写ニップを通過した感光体 1 表面は、上記除電器 4 によって残留電荷が除電された後、表面に付着している転写残液体現像剤が上記感光体クリーニング装置 5 によってクリーニングされる。このクリーニングにより、感光体 1 の表面が初期化せしめられ、次の作像に備えられる。

【0023】

上記現像器 10 は、現像部 11 と回収部 20 とを有している。現像部 11 はタンク 12 内に液体現像剤を貯留している。この液体現像剤は、従来より広く用いられてきた低粘性低濃度のものではなく、高粘性高濃度のものである。ここで、低粘性低濃度の液体現像剤とは、例えば、広く市場に出回っている Isopar (登録商標) などと呼ばれる絶縁性液体キャリア中に、トナーを 1 [wt %] 程度の濃度で含有する粘度 1 [cSt] 程度のものである。これに対し、高粘性高濃度の液体現像剤は、例えば、シリコンオイル、ノ

ルマルパラフィン、植物油、鉱物油等の不揮発性の液体キャリア中に、トナーを高濃度に含有している。具体的には、トナーを約 5 ~ 40 [wt %] 含有し、粘度が 10 ~ 5000 [mPa · s] 程度になっている。

【0024】

上記タンク 12 内には、2つの上記攪拌スクリュウ 13、14 が液体现像剤中に浸るように互いに平行配設され、図中矢印で示されるように、図示しない駆動手段によって互いに逆方向に回転駆動せしめられる。現像器 10 が現像動作に入ると、2つの攪拌スクリュウ 13、14 がこのように互いに逆回転し、タンク 12 内の液体现像剤が攪拌せしめられる。この攪拌により、液体现像剤の液面が2つの攪拌スクリュウ 13、14 の間で盛り上がってその上方に配設されたアニロクスローラ 15 に付着する。

【0025】

現像部 11 のアニロクスローラ 15 は、図示しない駆動手段によって回転駆動せしめられながら、タンク 12 内の液体现像剤を汲み上げる。アニロクスローラ 15 の周面には、図示しないスパイラル状の溝線パターンが例えば 100 ~ 200 [lpi] の細かさで彫刻されている。この溝線パターン内には、微小凹部が線方向に複数並ぶように形成されている。アニロクスローラ 15 によって汲み上げられた液体现像剤の一部は、これら微小凹部内に収容される。

【0026】

上記アニロクスローラ 15 の表面には、ステンレス等の金属材料からなるドクタブレード 16 が当接しており、アニロクスローラ 15 によって汲み上げられた液体现像剤の量を規制する。この規制により、アニロクスローラ 15 上に担持される液体现像剤の量が上述の微小凹部の容量に応じた値に正確に計量される。

【0027】

現像器 10 内において、アニロクスローラ 15 の図中上側には、現像剤担持体たる現像ローラ 17 が、アニロクスローラ 15 に当接しながら回転駆動するように配設されている。当接部で、アニロクスローラ 15 表面の液体现像剤が均一な厚みで塗布される。また現像ローラ 17 は、その周面に導電性のウレタンゴム等からなる導電弾性層を備えており、感光体 1 と等速に回転しながらこれに接触して現像ニップを形成している。更に、図示しない現像バイアス電源回路から現像バイアスが印加される。この現像バイアスは、トナーの帯電極性と同一正極性で且つ感光体 1 の一様帯電電位よりも小さい値（例えば 500 V）に設定されている。現像ニップでは、現像ローラ 17、感光体 1 の地肌部（非露光部）、静電潜像がそれぞれトナーと同極性の電位を帯びている。加えて、地肌部、現像ローラ 17、静電潜像の順で値が小さくなる（600 V、500 V、50 V）。このため、上記地肌部と現像ローラ 17 との間では、トナーに対して電位のより小さい現像ローラ 17 に向けて静電的に移動させるような非現像ポテンシャルが作用する（600 V → 500 V）。また、現像ローラ 17 と静電潜像との間では、トナーを電位のより低い静電潜像に向けて移動させるような現像ポテンシャルが作用する（50 V ← 500 V）。よって、現像ニップにおいては、上記現像剤薄層中のトナーが、現像ローラ 17 と上記地肌部との間で現像ローラ 17 の表面に向けて電気泳動して集結する。この一方で、現像ローラ 17 と静電潜像との間で静電潜像に向けて電気泳動して付着する。そして、この付着によって静電潜像が現像されてトナー像となる。

【0028】

現像ニップを通過した後の現像ローラ 17 に付着している液体现像剤は、現像ローラに当接しながら回転する回収ローラ 18 に回収された後、搬送スクリュウ 19 によって回収部 20 に送られる。

【0029】

回収部 20 は、回収タンク 21、攪拌プロペラ 22、返送ポンプ 23などを有している。また、図示しない濃度調整手段も有している。上記搬送スクリュウ 19 から送られてくる回収現像剤は、回収タンク 21 に貯められる。また、感光体 1 から感光体クリーニング装置 5 によってクリーニングされた液体现像剤も、この回収タンク 21 に貯められる。こ

れら現像剤は、攪拌プロペラ 22 によって攪拌せしめられながら、濃度調整手段によるトナー補充や液体補充を受けて、トナー濃度が初期値に戻される。そして、返送ポンプ 23 によって現像部 11 のタンク 12 に返送されて現像に再利用される。

【0030】

以上の構成のプリンタに、上述した 7 種類の液体现像剤をそれぞれ個別にセットしながら、画像を出力してみたのである。なお、この出力は、次に列記する条件のもとで行った。

- ・液体现像剤中におけるトナー濃度：20 [%]
- ・液体现像剤中におけるトナーの平均帯電量：100 [$\mu\text{C/g}$]
- ・感光体 1 等の周速であるプロセス線速：300 [mm/sec]
- ・現像ニップのローラ周面方向における長さ：3 [mm]
- ・現像時間：10 [msec]
- ・現像ニップにおける現像剤薄層の厚み：10 [μm]
- ・1 次転写ニップのドラム周方向における長さ：9 [mm]
- ・1 次転写電界の強度（潜像～中間転写ドラム間）：-300 [V]
- ・1 次転写時間：30 [msec]
- ・2 次転写ニップのドラム周方向における長さ：6 [mm]
- ・2 次転写時間：20 [msec]
- ・定着手段による加熱温度：120 [$^{\circ}\text{C}$]

【0031】

図 2 は、この実験の結果に基づいて作成した「トナーに対する分散促進物質の比率」と、トナー像の転写性を示すグラフである。転写性については、次のようにして評価した。即ち、1 次転写率とは、1 次転写後の中間転写体上の画像濃度を分母に、1 次転写前と 1 次転写後との画像濃度の差を分子にして計算したものである。2 次転写率も同様にして求めることができる。また、中間転写体を用いない場合には、感光体上の画像濃度を分母に、転写前と転写後との画像濃度の差を分子にして求めることができる。同図において、現像剤 A は、トナー濃度が 30 % 以下のときに、90 % 程度の転写率（対転写紙）を発揮して、画像欠陥の少ない良好な画像を形成する。そして、トナー濃度が上昇するにつれて、転写率を低下させていく。なお、図中では、転写率が 50 % 以上であれば許容範囲である。トナー濃度が 70 % に達すると、転写率が許容範囲を下回って 2 次転写不良が発生する。このとき、現像剤 D の転写率は良好であった。このことにより、分散剤によってトナー微粒子の分散距離を物理的に取ることにより、トナー濃度を高濃度にしても転写性を確保し得ることがわかる。1 重量部に対する分散促進物質の比率は、少なくとも 0.05 重量部以上必要であると思われる。そこで、本実施形態に係る液体现像剤については、1 重量部のトナーに対し、0.05～20 重量部の分散促進物質を混合しているのである。

【0032】

図 3 (a) 及び (b) は、本実施形態に係る液体现像剤中におけるトナー粒子や分散促進物質の分散状態を示す模式図である。現像工程や転写工程を経る前の液体现像剤、即ち、現像や転写のための電界が作用していない液体现像剤中では、図 3 (a) に示すように、正極性に帯電しているトナー粒子 T の表面に、負極性に帯電している分散促進物質 D が複数吸着している。吸着しきれなかった分散促進物質 D は、絶縁性のシリコンオイル中に均質に分散している。トナー粒子間には、それぞれの粒子に吸着した分散促進物質 D や、シリコンオイル中に分散している分散促進物質 D が立体的に介在することで、いわゆる立体斥力を受けて、シリコンオイル中で均一に分散せしめられる。これに対し、現像工程や転写工程で電界中におかれた液体现像剤中では、トナー粒子 T が静電潜像や転写先に向けて（図示の例では下方）電気泳動する一方で、分散促進物質 D が現像ローラや転写元に向けて電気泳動する。よって、トナー粒子 T の分布が潜像側や転写先側に偏るとともに、分散促進物質の分布が現像ローラ側や転写元側に偏る。但し、全てのトナー粒子 T や分散促進物質 D がそれぞれの方向に電気泳動するわけではない。それぞれ反対方向に電気泳動するもの同士のぶつかり合いなどにより、泳動しきれないで残されるものが出現する。

からである。従って、静電潜像や転写先の液中では、多量のトナー粒子Tの中に、若干量の分散促進物質Dが残される。このように分散促進物質Dが残されると、トナー粒子間にシリコンオイルを保持し得るだけの間隙が確保され、後の転写工程において、その間隙中に保持されたシリコンオイル中でトナー粒子Tが良好に電気泳動する。

【0033】

実施形態に係る液体现像剤において、分散促進物質としては、極性基によってトナーとは逆極性の電荷を帯びるものを用いることが望ましい。極性基の電荷は、分散促進物質の表面で保持されるため、その電荷によって分散促進物質をトナー粒子表面に良好に吸着させて、トナー粒子をより確実な分散せしめることができるからである。極性基としては、酸性基、塩基性基、水酸基などがあるが、トナーを微細に分散させたり、架橋反応を促進させたりし得る酸性基や水酸基が好ましい。本実施形態のように、正極性に帯電するトナーを用いた場合には、負極性の電荷を帯びるカルボキシ基、スルホン酸基、ホスホン酸基などの酸性基を有するものを分散促進物質として用いるとよい。更にはトナー粒子を凝集させ難くすることや、架橋反応の反応速度などを考慮すると、酸強度の弱いカルボキシ基を用いると好適である。また、塩基性基としては、特に限定しないが、1級から4級のアミノ基等を例示することができる。なお、酸性基と塩基性基との両方を有する両性のものを使用してもよい。

【0034】

また、本発明を適用した液体现像剤において、トナー粒子が分散せしめられる液体は、熱的には高引火点で電気的には絶縁性を有するものである。この絶縁性液体中には、顔料成分が含まれたトナー粒子が分散している。また、分散促進物質としての樹脂と、絶縁性液体と、トナー粒子と、電荷制御剤とを適量分散することにより、均一分散することもある。ここで、顔料成分としてカーボンブラックなどの電気抵抗値の低い導電性物質を用いたトナー粒子では、その外周にその導電性粒子が存在することになる。このため、トナー粒子が凝集すると、トナー粒子間を電流が流れて電界によりその挙動を制御することが困難となる。この凝集による挙動制御の困難性は、トナー濃度が高濃度になればなるほど高まることになる。そして、絶縁性液体として揮発性のものを使用した場合には、プロセス中にキャリア液が揮発するので、トナー粒子の挙動を電界によって制御する現像領域や転写領域などにおいて、トナー濃度は高濃度となる。よって、この場合には、現像電界や転写電界によるトナー粒子の挙動制御が更に困難なものとなる。また、不揮発性の絶縁性液体を使用した場合でも、電界によってトナー粒子を移動させた後はその移動先のトナー濃度が高濃度となるため、トナー粒子の挙動制御は困難である。しかも、画像形成スピードの高速化の要求に応えるためには、キャリア液の液量を極限まで少量化する必要があるため、キャリア液が不揮発性であっても、結果としてトナー濃度は高濃度化し、トナー粒子の挙動制御は困難である。

加えて、トナー濃度が高濃度化すると、トナー粒子に対するキャリア液の比率が下がるため、トナー粒子の外周に絶縁膜として働いていた絶縁性液体がトナー粒子間に十分に介在できなくなる。その結果、トナー粒子の絶縁性が保てなくなり、1次転写時や2次転写時に逆極性のバイアスを受けたときに、トナー粒子に逆極性の電荷が注入され、トナー粒子の極性が反転してしまう。このようなトナー粒子の極性反転も、転写電界によりトナー粒子の挙動を制御できなくなる原因の1つである。

このように、液体现像剤は、画像形成プロセス中においてトナー濃度が高濃度化してトナー粒子の絶縁性を確保することが困難となるので、トナー粒子が凝集するのを抑制してトナー粒子間に絶縁性液体が介在できるようにすることが重要となる。

【0035】

自己分散（その化学的性状によって自らも液中で分散すること）せしめる分散促進物質としては、5～200 [KOHmg/g] の酸価のものを用いることが望ましい。酸価が5 [KOHmg/g] 未満のものでは、トナーに良好に吸着させることが困難になったり、その電荷の小ささに起因して良好に電気泳動させることができなかつたりするからである。また、酸価が20 [KOHmg/g] を超えるものでは、その酸強度の強さに起因し

て、自己分散化が困難になるからである。

【0036】

分散促進物質としては、平均分子量が1000以上であるものを用いることが望ましい。トナーを微細に分散せしめることができるからである。

【0037】

自己分散せしめる分散促進物質の材料としては、特に限定はされないが、アクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系、エポキシ系、又はアミノ系の高分子化合物などを例示することができる。これらのうちの1つを単独で使用しても、2種類以上を混合して使用してもよい。中でも、メチルメタアクリレート（アクリル）又はこれを主成分とするアクリル系高分子化合物を用いることが望ましい。アクリルモノマー・ポリマーが重合しても塊状にならず、微細な状態で分散することが可能であり、極性基（カルボキシル基や水酸基）の導入も比較的簡単だからである。更には、アクリル系高分子化合物としては、グラフト重合体を用いることが望ましい。トナーに吸着する箇所と、シリコンオイル等の不揮発性の液体に親和する箇所とが化学的に分岐している構造となっているので、液中を良好に浮遊しながら、トナーに良好に吸着して、確実な分散性能を発揮するからである。グラフト重合体のグラフト部としては、分子量500～10000のものが良好である。不揮発性の液体との親和性を良好に発揮させ、ひいては良好な分散性能を発揮させることができるからである。グラフト部の種類としては、ポリエーテル、ポリエステル、スチリル、（メタ）アクリル酸エステル、シリコンなどが挙げられる。なかでも、シリコンが好適である。不揮発性の液体としてシリコンオイルを用いた場合に、グラフト部のシリコンと、シリコンオイルとを良好に親和せしめて、その分散性能を良好に引き出すことが可能になるからである。

【0038】

アクリル系高分子化合物の製造方法は特に限定されないが、例えば、極性基を有するモノマーと、これに重合し得る他のモノマーとを、非反応性溶媒中において触媒の存在下又は不存在下で反応させて得る方法が挙げられる。なかでも、極性基を有するモノマーと、シリコン系のマクロモノマーとを必須成分として重合する方法がよい。また、反応性基を有するアクリル系高分子を合成後、反応性シリコンと反応させグラフト化せしめる方法でもよい。

【0039】

極性基含有アクリルモノマーの中で、酸性基を極性基として有するモノマーとしては、例えばカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸、アクロイルオキシエチルフタレート、アクロイルオキシサクシネートなどである。また例えば、ホスホン酸基を有するモノマーも挙げられる。アクリル酸2-スルホン酸エチル、メタクリル酸2-スルホン酸エチル、ブチルアクリルアミドスルホン酸等の如きスルホン酸基を有するモノマー、メタクリル酸2-ホスホン酸エチル、アクリル酸2-ホスホン酸エチルなどである。また例えば、水酸基を有するモノマーも挙げられる。アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルなどである。なかでもカルボキシル基や水酸基を有するモノマーが好ましい。

【0040】

一方、塩基性基を有するアクリルモノマーとしては、例えば第1級アミノ基を有するモノマーが挙げられる。アクリル酸アミド、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピルなどである。また例えば、第2級アミノ基を有するモノマーも挙げられる。アクリル酸メチルアミノエチル、アクリル酸メチルアミノプロピル、アクリル酸エチルアミノエチル、アクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸メチルアミノエチル、メタクリル酸メチルアミノプロピル、メタクリル酸エチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピルなどである。また例えば、第3級アミノ基を有するモノマーも挙げられる。アクリル酸

ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノプロピル、アクリル酸ジエチルアミノプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノプロピル、メタクリル酸ジエチルアミノプロピルなどである。また例えば、第4級アミノ基を有するモノマーも挙げられる。アクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、アクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩などである。

【0041】

グラフト部を導入するマクロモノマーとしては、例えば、カチオン系触媒を用いてヒドロキシアルキレンモノメタクリレートにアルキレンオキサイドを付加反応させるポリエーテル系マクロモノマーが挙げられる。また例えば、多塩基酸と多価アルコールとをポリエステル化し次いでグリシジルメタクリレートとエステル化したエステル系マクロマーでもよい。また例えば、スチレンのアニオン重合を行い、そのリビング末端を適当な停止剤で処理したスチリル系マクロモノマーでもよい。また例えば、水ガラスを出発原料にメトキシ化について末端にメタクリレートを導入したシリコン系マクロモノマーでもよい。更には、その他の方法によって得たマクロモノマーであってもよい。

【0042】

これまで掲げたモノマーのうち、非極性の液体に対する親和性という観点からすれば、シリコン系マクロモノマーが最も好ましい。そのマクロモノマーとしては、例えば、公知一般的なメタクロイル基に直接もしくはアルキル基を介してジメチルシロキサンが結合したマクロマーが挙げられる。チッソ社製のFM0721や、東亜合成社製のAK-5、AK-30、AK-32などである。

【0043】

これまで掲げてきたモノマーに重合し得る他のモノマーとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-n-プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-t-ブチル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸セチル、メタクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、ステアリルメタクリレート、アクリル酸ベヘニル、ベヘニルメタクリレート等の如き(メタ)アクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレンなどのスチレン系モノマーが挙げられる。また例えば、イタコン酸ベンジル等のイタコン酸エステルでもよい。また例えば、マレイン酸ジメチル等のマレイン酸エステルでもよい。また例えば、フマル酸ジメチル等のフマル酸エステルでもよい。また例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニルなどでもよい。また例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル等の水酸基含有モノマーでもよい。また例えば、エチルアクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のアミノ基含有モノマーでもよい。また例えば、エチレン等の α オレフィンでもよい。

【0044】

製造工程で用いる触媒としては、重合開始剤などが挙げられる。例えばt-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシド、クメンパーヒドロキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物である。また例えば、アゾビスイソブチルニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノカルボニトリル等のアゾ化合物でもよい。

【0045】

非反応性溶媒としては、例えばヘキサン、ミネラルスピリット等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。また例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤でもよい。また例えば、酢酸ブチル等のエステル系溶剤でもよい。また例えば、メタノール、ブタノール等のアルコール系溶剤でもよい。また例えば、メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン等のケトン系溶剤でもよい。また例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ピリジン等の非プロトン性極性溶剤でもよい。以上に列記した用剤を混合して使用してもよい。

【0046】

反応方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、レドックス重合など、公知の反応が挙げられる。中でも反応系のシンプルな溶液重合が好ましい。溶液重合の反応条件は、重合開始剤や溶媒の種類によって異なるが、反応温度については180℃以下（更に望ましくは30～150℃）がよい。また、反応時間については30分間～40時間（更に望ましくは2時間～30時間）がよい。

【0047】

架橋の結合方式は、特に限定はされないが、エステル結合、アミノ結合、ウレタン結合、エーテル結合あるいはラジカル反応によるC-C結合等が挙げられる。中でも、反応速度や反応時間、トナー分散時の安定性などの観点から、エステル結合やアミノ結合が特に好ましい。

【0048】

自己分散せしめる分散促進物質を架橋せしめる方法としては、架橋剤を用いる方法や、分散促進物質に架橋用官能基を導入する方法が挙げられる。アクリル系高分子化合物が官能基を1個しか有しないので、架橋剤を必要とすることがある。架橋剤としては、高分子化合物中の極性基と反応するものであればよい。例えば、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂や尿素樹脂等の如きアミノ樹脂を例示することができる。また例えば、トリレンジイソシアナート系プレポリマー、多官能芳香族ポリイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートプレポリマー、キシジレンジイソシアナートプレポリマーやリジンイソシアナートプレポリマー等のイソシアナート樹脂でもよい。また例えば、ビスフェノールAやグリシジル基を有するアクリル樹脂等のエポキシ樹脂でもよい。また例えば、Ti、Al、Zr等のキレート化合物でもよい。反応速度や反応温度等の観点からすれば、これらの中でも、アミノ樹脂やエポキシ樹脂が特に好ましい。

【0049】

分散促進物質に導入する架橋用官能基としては、アミノ基、水酸基、メトキシ基、グリシジル基等が挙げられる。反応速度や反応温度の観点からすれば、中でも水酸基やグリシジル基が特に好ましい。架橋用官能基を導入する方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、酸性基を有する高分子化合物の合成時に、架橋用官能基を有するモノマー、多価アルコール、ヒドロキシアミンやポリアミン等を用いて重合や縮合する方法である。また例えば、酸性基を有する高分子化合物のプレポリマーを合成した後、架橋官能基を重合、縮合あるいは付加反応によって導入する方法でもよい。架橋用官能基を導入した分散促進物質が自己分散化することは言うまでもない。

【0050】

自己分散可能な分散促進物質の合成に用いる架橋用官能基を有するモノマーとしては、例えば、水酸基含有モノマーが挙げられる。アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、グリセロールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、プロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、プロピレングリコールモノアクリレートなどである。また例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルの如きグリシジル基含有モノマー；メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート等のメトキシ基含有モノマーでもよい。また例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミノ基

含有モノマーでもよい。中でも、グリシジル基含有モノマーが反応後水酸基を生じて電荷を向上させることから好ましい。

【0051】

自己分散可能な分散促進物質のプレポリマーを合成した後、架橋用官能基を重合、縮合あるいは付加反応によって導入する方法で、重合、縮合あるいは付加反応により導入するための架橋用官能基を有する化合物は、2個以上の反応性基を有していれば良い。例えば、多価アルコール、ポリアミン、ヒドロキシアミン、ビスフェノールA、ポリイソシアナート等が挙げられる。

【0052】

塩基性基含有電荷制御剤の合成方法の一例は、例えば次の通りである。即ち、温度計と窒素導入管とを装着した反応容器に、ジメチルシリコーンを180重量部、ジメチルアミノメチルメタクリレート1重量部、片末端メタクリロキシ変性シリコーンを19重量部、アゾビスイソブチロニトリル1重量部を加えて攪拌混合し、さらに、窒素気流下で攪拌しながら、85 [°C] で3時間反応させ、続いて90 [°C] で2時間反応させて塩基性基電荷制御剤を得る。

【0053】

酸性基含有電荷制御剤の合成方法の一例は、例えば次の通りである。即ち、温度計と窒素導入管とを装着した反応容器に、ジメチルシリコーンを180重量部、メタクリル酸1重量部、片末端メタクリロキシ変性シリコーンを19重量部、アゾビスイソブチロニトリル1重量部を加えて攪拌混合し、さらに、窒素気流下で攪拌しながら、85 [°C] で3時間反応させ、続いて90 [°C] で2時間反応させて酸性基電荷制御剤を得る。その他にも電荷制御剤としては、例えば、ジアルキルスルホコハク酸コバルト、ジアルキルスルホコハク酸マンガン、ジアルキルスルホコハク酸ジルコニウム、ジアルキルスルホコハク酸イットリウム、ジアルキルスルホコハク酸ニッケル等のジアルキルスルホコハク酸金属塩；ナフテン酸マンガン、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉄、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸クロム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸マグネシウム、オクチル酸マンガン、オクチル酸カルシウム、オクチル酸ジルコニウム、オクチル酸鉄、オクチル酸鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸クロム、オクチル酸亜鉛、オクチル酸マグネシウム、ドデシル酸マンガン、ドデシル酸カルシウム、ドデシル酸ジルコニウム、ドデシル酸鉄、ドデシル酸鉛、ドデシル酸コバルト、ドデシル酸クロム、ドデシル酸亜鉛、ドデシル酸マグネシウム等の金属石鹸；ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸バリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸金属塩；レシチン、セハリン等の磷脂質；*n*-デシルアミン等の有機アミン類などを使用できる。電荷制御剤の添加量は、電荷制御効果を示す最低限の量でよく、通常は、液体現像剤中に電荷制御剤を0.01～50重量%の割合で添加する。電荷制御剤は、後述する処方過程、或いは溶媒を除去した後のいずれの段階で添加しても電荷制御効果を示すが、好ましくは電荷制御剤の共存下で造粒を行う。例えば、後述の処方工程において、処方工程以前の段階で他の原料、溶媒又は中間製造物中に添加しておき、樹脂の溶液又はワニスと電気絶縁性分散媒とを、着色粒子と電荷制御剤の共存下で混合する。

【0054】

本実施形態においては、電荷制御剤を使用して、トナー粒子の帯電量及び／又は帯電極性をコントロールしてもよい。上述のように絶縁液体（キャリア液）中では、化学的な非平衡状態であると、極性に偏りが発生し、トナー粒子の帯電量が増加するので、キャリア液中でのトナー帯電量を補助するものとして、電荷制御剤を添加する。

【0055】

液体現像剤を作成する場合には、上述した各成分からなるトナー粒子を無極性の非水溶媒中に混合分散すればよい。この場合、分散手段としてボールミル、サンドミル、アトライター等を用いてもよい。なお、混合順序は特に限定されるものではない。さらに、電荷制御剤による電荷の制御は環境変動などに対しても適宜、その添加量を制御することが可

能となり、安定性が向上する。

【0056】

トナーに含有せしめる有色物質としては、無機顔料、有機顔料、染料、フィラー、医薬、重合開始剤、触媒、紫外線吸収剤などが挙げられる。

【0057】

無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、酸化亜鉛、トリポン、酸化鉄、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、カオリナイト、モンモリロナイト、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。また例えば、シリカ、アルミナ、カドミウムレッド、ベンガラ、モリブデンレッド、クロムバーミリオン、モリブデートオレンジ、黄鉛、クロムイエロー、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、酸化クロム等でもよい。また例えば、ピリジアン、コバルトグリーン、チタンコバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、群青、ウルトラマリンブルー、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、マイカ等でもよい。

【0058】

有機顔料としては、例えば、アゾ系、アゾメチン系、ポリアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノ系、インジゴ系、チオインジゴ系、キノフタロン系、ベンツイミダゾロン系、イソインドリン系、イソインドリノン系顔料等が挙げられる。これらの顔料は、必要に応じて単独又は複数を選択併用することが可能である。本実施形態のトナー粒子における顔料の含有割合は、樹脂成分（重合体）100重量部に対して2～20重量部であることが好ましく、更に好ましくは3～15重量部である。顔料は表面改質されていてもよい。顔料の表面改質剤としては、従来から公知のものを使用することができる。例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤などを用いることができる。シランカップリング剤としては、メチルトリメトキシシラン、フィニルトリメトキシシラン、メチルフィニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらの表面改質剤の添加量は、顔料に対して0.01～20重量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1～5重量%である。また、顔料微粒子の表面改質法としては、顔料微粒子の分散液中に表面改質剤を添加し、この分散液を加熱して反応させる方法を挙げることができる。表面改質された顔料微粒子は、濾過により採取され、同一の溶媒による洗浄処理と濾過処理が繰り返された後、乾燥処理される。カーボンブラックや金属酸化物のようにグラフト化等によって化学結合可能な物質を用いた場合も、上述した方法と同様に合成することが可能である。

【0059】

染料としては、例えば、アゾ系、アントラキノ系、インジゴ系、フタロシアニン系、カルボニル系、キノンイミン系、メチン系、キノリン系、ニトロ系等が挙げられる。中でも分散染料が特に好ましい。

【0060】

不揮発性の液体としては、非プロトン性のものを用いることが望ましい。非プロトン性のものは、酸性も塩基性も示さない不活性な液体であり、導電性物質の分散による電気伝導はあるものの、溶媒中に散らせたときにそれ自体がイオン性物質になって電気抵抗を低下させる。このため、電界下でトナーの電気泳動の妨げにならない電気抵抗を維持することができる。更には、非プロトン性の液体としては、粘度が10～1000 [mPa・s]、電気抵抗が 1×10^{12} [$\Omega \cdot \text{cm}$]以上、表面張力が30 [dyne/cm]以下、且つ沸点が100 [°C]以上のものを用いることが望ましい。本発明者らの実験によれば、粘度が1000 [mPa・s]以下のものを用いれば、それを記録体の紙繊維の内部に吸収させて、紙繊維の表面の液体に埃等を付着させることによる汚れを定着後の記録体

に生ずることがなかったからである。但し、粘度が $10 [\text{mPa} \cdot \text{s}]$ 未満のものであると、粘性低下によってトナーが流れて像流れを発生させてしまう。また、沸点が $100 [^{\circ}\text{C}]$ 未満のものでは、水分の急激な蒸発によって記録体を破裂させるおそれがある。また、電気抵抗が $1 \times 10^{12} [\Omega \cdot \text{cm}]$ を下回ると、絶縁不良によってトナー粒子間に電流をリークさせ、電気泳動、ひいては静電潜像を現像することが極めて困難になる。また、表面張力が $30 [\text{dyne}/\text{cm}]$ を超えると、トナーの濡れ性が急激に悪くなり、トナー塊を感光体等の潜像担持体に付着させて地汚れ等の画質劣化を引き起こしてしまう。なお、ジメチルシリコン ($1 \times 10^{14} [\Omega \cdot \text{cm}]$) の分散媒に $15 \sim 30 \%$ のトナーを分散させた系で、インピーダンス法による分散媒の比抵抗は $10^6 [\Omega \cdot \text{cm}]$ オーダーである。

【0061】

更には、非プロトン性の液体としては、フェニルメチルシロキサン、ジメチルポリシロキサン、又はポリジメチルシクロシロキサンの少なくとも何れか1つを含むシリコンオイルを用いることが望ましい。シリコンオイルは濡れ性に極めて劣るため、液体现像剤に応力負荷を加える攪拌部材等の可動部材への固着を抑えて、そのメンテナンスの頻度を少なくすることができるからである。

【0062】

なお、 $1 \times 10^{12} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 以上の液体としては、電荷発生や不揮発性を考慮すると、例えば、ミネラルスピリット、エクソン化学社製のアイソパーシリーズ等の如き脂肪族炭化水素系、ジアルキルポリシロキサンや環状ポリジアルキルシロキサン等の如きシリコンオイル、オリーブ油、ベニバナ油、ひまわり油、大豆油やあまに油等の如き植物油等、非プロトン性有機溶媒でさらに電気抵抗率が $1 \times 10^{12} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 以上である非極性有機溶媒がより好ましい。これらの溶媒は単独でも、又は2種類以上を混合して使用することもできる。

【0063】

トナーへの分散促進物質の吸着量については、例えば次のようにして測定することができる。即ち、また例えば、不揮発性の液体中の濃度を数 $[\%]$ 程度に調整した後、その液体现像剤を上澄み液が透明になるまで遠心分離して、上澄み液中の分散促進物質の濃度を測定するのである。

【0064】

また、分散促進物質としては、粒状のものを用いることが望ましい。高粘度の液体中でも抵抗をかけずに良好に電気泳動させることができるからである。更には、平均粒径が $0.001 \sim 1 [\mu\text{m}]$ のものを用いることが望ましい。 $0.001 [\mu\text{m}]$ より小さいとトナーを覆うことができなくなるからである。また、 $1 [\mu\text{m}]$ よりも大きいとトナー粒子の分散安定性を維持することが困難になるからである。なお、平均粒径については、一般的な公知の粒度分布測定装置、例えばレーザ方式の粒度分布計や遠心沈降式粒度分布計などで測定することが可能である。平均粒径の調整については、例えば、分散促進物質の前駆体をボール等の粉碎媒体と共にボールミルなどに投入して乾式粉碎する方法で調整することができる。また例えば、分散促進物質の前駆体を溶媒中でボールなどの粉碎媒体と共に湿式粉碎する方法でもよい。また例えば、分散促進物質の前駆体を特定の溶媒に溶解後、析出させる方法（例えば、硫酸に溶解後、水を加えるか、水中に加えるかして析出させる方法）でもよい。

【0065】

また、不揮発性の液体中に分散せしめるトナー粒子の群として、体積平均粒径が $0.1 \sim 6.0 [\mu\text{m}]$ のものを用い、且つ、その濃度を $5 \sim 40 [\text{重量}\%]$ に調整することが望ましい。トナーの粒径におおむね反比例させて、画像の解像度を向上させることができるからである。一般に、トナー粒子はプリントアウトされた記録体上で $5 \sim 10$ 個程度の集合体となって存在し、現像ローラと感光体のギャップが狭く $10 \mu\text{m}$ 程度であり、この層の中に何段トナー層ができるかを考えると、この範囲の大きさのものになってくるからである。一方、トナーの平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下になると、転写工程における転写元と

トナーとの物理的な付着力を過剰に強めて、トナー像を転写先に転移させることができず、白抜けを引き起こしてしまうからである。これは次に説明する理由による。即ち、トナーが小さくなると、分散媒の粘性抵抗を受けるので泳動速度が遅くなる。また、これ以上小さくなるとメディアの凹凸の影響が大きくなり、画像濃度、画像の均一性が保てなくなるからである。また、濃度を5～40〔重量%〕とするのは次の理由からである。即ち、分散を考えると分散媒の比重と着色粒子の比重は、ほぼ同等であると思われる。従って、重量比と体積比はほぼ同等の比になる。濃度が50%を超えるということは接触現象であるため、画像部、非画像部ともに移動できないトナーが存在してしまう。特に、非画像部の十分に移動できないトナーは感光体上に残るので、非画像の汚れあるいはクリーニング装置の付加が大きくなる。重量比であると、若干分散媒に対してトナーの比重が大きくなるので、重量比の上限としては、40重量%が妥当である。

【0066】

液体現像剤には、トナー等の有色粒子、及び分散促進物質の他、必要に応じて界面活性剤、防腐剤、防臭剤、皮はり防止剤、香料、顔料分散剤、顔料誘導体などを含有せしめても良い。

【0067】

液体現像剤については、不揮発性の液体に、少なくともトナーと分散促進物質とを混合した後、分散促進物質を析出させてトナーに吸着させて製造することが可能である。具体的には、例えば、まず、分散促進物質が溶解可能で且つトナーが溶解しない溶媒中にトナーと分散促進物質とを混合する混合工程を実施する。次いで、得られた混合液に、分散促進物質が溶解しない液体を注入して分散促進物質を析出させてトナー粒子の表面に吸着させる析出工程を実施する。更に、必要に応じて分散促進物質を架橋して固定する架橋工程や、液分を蒸留して固形分を濃縮する濃縮工程を実施すればよい。

【0068】

上記混合工程においては、上記溶媒中にトナーと分散促進物質とを混合した後、必要に応じてその混合液に、ガラスビーズ、スチールビーズやジルコニアビーズ等の分散媒体を投入する。そして、混合液をダイノミルやDSPミルのようなビーズミル、ロールミル、サンドミル、アトライター、ニーダーや、ナノマイザーのような高圧噴射ミル等の分散機にかけて、トナーを混合液中で均一に分散せしめる。また、必要に応じて、例えば界面活性剤、顔料分散剤、顔料誘導体、電荷発生剤等の各種添加剤を添加してもかまわない。トナーの分散条件については、トナーの材質や分散手段の種類にもよるが、経済性という観点からすれば、温度0～150〔℃〕の範囲で、できるだけ短時間で分散を終わらせることが望ましい。分散時間としては、0.1～10〔時間/kg〕が妥当である。分散促進物質を架橋するための架橋剤については、トナー粒子を分散せしめる前に混合しても、分散せしめた後に混合してもよい。但し、分散時に反応等の影響が起こる可能性もあることから、できれば分散後に混合するのがよい。架橋剤の添加割合については、分散促進物質をトナーに架橋せしめて吸着させ得る数値であればよい。

【0069】

上記析出工程においては、分散促進物質が溶解しない液体を、上記混合工程で得られた混合液に、ゆっくり注入して混合する。前者の液体を混合液に注入してもよい。注入時や注入後には、スリーワンモーター、マグネチックスターラー、ディスパー、ホモジナイザー等の攪拌機で液を均一に混合する。ラインミキサー等の混合機を用いて、前者の液体と混合液とを一気に混合してもよい。また、注入後には、析出した分散促進物質をより微細化させる目的で、ビーズミルや高圧噴射ミル等の分散機を用いてもよい。分散促進物質が溶解しない液体としては、高分子化合物が溶解しなければ特に限定されないが、溶解性パラメーター7.8以下の有機溶媒が特に好ましい。溶解性パラメーター7.8以下の有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、ミネラルスピリット、エクソン化学社製のアイソパーシリーズ等の如き脂肪族炭化水素系、ジアルキルポリシロキサンや環状ポリジアルキルシロキサン等の如きシリコーン系、オリーブ油、ベニバナ油、ひまわり油、大豆油やあまに油等の植物油系、ジエチルエーテル等が挙げられる。ここで用いる有機溶媒の割合は、

製造される液体現像剤中の粒状物質濃度を高くするために高分子化合物 100 重量部に対して 0~10000 重量部の範囲が好ましい。

【0070】

上記架橋工程における架橋方法に特に制限はない。例えば、加熱、紫外線照射、電子線などによる架橋方法が挙げられる。反応性や簡便性の観点からすれば、加熱による方法が好ましい。加熱による架橋の温度としては、トナーの分散状態を破壊しない温度であれば特に制限はないが、好ましくは 200 [°C] 以下、より好ましくは 180 [°C] 以下である。

【0071】

上記濃縮工程については、トナーの用途に応じて適宜実施する。また、架橋工程の前に実施してもよい。その濃縮方法としては、一般的な常圧あるいは減圧蒸留法が挙げられる。例えば、シリコン系の液体を分散液として使用する場合には、分散促進物質が溶解可能な溶媒として、シリコン系の液体よりも沸点の低いものを用い、常圧あるいは減圧蒸留によって濃縮する。また、反対に高分子化合物を溶解する有機溶媒で液体現像剤を利用する場合、高分子化合物を溶解する有機溶媒より沸点の低いシリコン系溶媒を利用し、常圧あるいは減圧蒸留により濃縮する。さらに、必要に応じてすべて蒸留して、あるいは水に置換して、乾燥して粉体塗料やトナー、プラスチック等へも利用できる。液体トナーの分野においては、特別な電荷発生剤を使用する必要もなく、電荷が粒子物質表面に安定に固着されているので、長期間の使用安定性に優れている。液体現像剤をこれらの用途に用いるには、用途毎に応じてバインダー、有機溶媒、各種添加剤を添加して、所定の粒状物質濃度やバインダー濃度に調整される。バインダーとしては、例えば、天然タンパク質、セルロース類、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、芳香族アミド、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、アクリル、ポリエステル、アルキド、ウレタン、アミド樹脂、メラミン樹脂、エーテル樹脂、フッ素樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂等の合成高分子、感光性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂又は電子線硬化樹脂等、公知の一般的なものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。各種添加剤としては、アニオン系、カチオン系やノニオン系界面活性剤、皮はり防止剤、レベリング剤、金属石鹸やレシチン等の電荷調整剤、湿潤剤等、公知の一般的なものを使用できるが、特にこれらに限定されない。上記バインダー、有機溶媒や各種添加剤を液体現像剤に添加して最終的な液体トナーに調整する方法は、デイスパーのような簡単な攪拌機を用いれば良く、従来の必要としていた分散機等が必要なく、省エネルギー化で低コストでの生産を可能にする。さらに上記のような分散体の極性基を不揮発性液体を変性させ含有することで不揮発性液体と分散体という 2 成分を 1 成分に変更することも可能である。

【0072】

ところで、樹脂、顔料、磁性体等の粒子を適当な溶媒中に分散した分散液においては、非水溶媒の場合でも水溶媒の場合でも、分散粒子の安定性は重要な問題である。このような分散粒子の安定性は、一般に、静電的反発力による静電効果や立体効果（吸着層効果とも呼ばれる。）が働くことにより得られることが知られている。静電効果については、DLVO 理論が確立されており、この理論では電気二重層の広がり及び界面電位（いわゆる電位）が重要な因子となっている。そのため、分散粒子には、これらを形成するイオンの存在が必要となり、イオンの存在が明確な水溶媒系ではいくつかの研究がなされている。一方、立体効果については、DLVO 理論に相当するものは未だ確立されていないが、非水溶媒系（主に石油系溶媒）については、例えば「F.A.Waite, J.Oil Col. Chem. Assoc., 54, 342(1971)」(以下、文献 A という)に開示された研究が知られている。この研究は、安定な溶媒である無極性の分散液の基本的な製造方法に関するものである。この製造方法は、その溶媒中に分散させる分散粒子（溶媒に不溶なもの）に対して相溶性のある成分と、その溶媒に溶解する成分とを含む、ブロック又はグラフト共重合体を製造するものである。

【0073】

特公昭40-7047号公報（以下、文献Bという）には、この製造方法を利用して非水溶媒系分散液を得る方法が開示されている。この方法は、炭化水素溶媒中で、減成ゴムの存在下、メチルメタクリレート（MMA）をラジカル重合させて安定なポリメチルメタクリレート（PMMA）分散液を得るものである。この方法では、減成ゴムがPMMA粒子に吸着されることは考えられず、PMMA粒子が分散安定化している事実からすれば、減成ゴムにMMAがグラフト重合しているものと考えられる。グラフト重合体は、分散粒子の表面に不溶解部を有し、溶解部が立体効果を持つので、分散粒子の分散安定性が維持されるものと考えられている。

【0074】

また、特公平8-23005号公報（以下、文献Cという）には、無極性の非プロトン溶媒のような溶媒中に、固体粒子をイオンにより明確に帯電させることで、非水溶媒において利用されていた立体効果に加えて更に静電効果を相対的に作用させ、長期安定性のある無極性溶媒系分散液を得る方法が記載されている。

また、特開2002-212423号公報、特開2002-241624号公報、特開2002-256133号公報には、次のようなことが記載されている。即ち、炭化水素又はシリコンオイル分散液に関して、立体効果により分散安定性が優れた分散液や、静電的反発力による分散性の向上と分散粒子の電気泳動を可能にした非水溶媒分散液について記載されている。

【0075】

しかしながら、本発明者らは、これらの文献に記載されている事項について次のように考えている。即ち、上述した非水溶媒である分散液を液体現像剤に適用する場合、その分散液中に分散した分散粒子は、液体現像剤のキャリア液中に分散したトナー粒子（有色粒子）に相当する。一般に、トナー粒子は、体積平均粒径が $0.1 [\mu\text{m}]$ 以上と比較的大きいものである。そのため、静電的反発力による静電効果や立体効果によって、非水溶媒であるキャリア液中におけるトナー粒子の分散性を向上させることが困難であり、トナー粒子が互いに近接して凝集しやすい。トナー粒子が互いに凝集しやすいと、トナー粒子の挙動を電界によって制御することが困難となる。例えば、現像領域中でトナー粒子が互いに凝集すると、トナー粒子に含まれる導電性物質によってトナー粒子間に電流が流れてしまい、現像領域中に現像電界を形成しても、トナー粒子を静電潜像に向けて移動させることが困難となる。

【0076】

また、分散粒子であるトナー粒子は、上述のように体積平均粒径が $0.1 [\mu\text{m}]$ 以上と比較的大きいため、その帯電量は比較的低いものとなる。そのため、現像電界等の電界によって非水溶媒中を高速に電気泳動させることが困難となるその結果、画像形成スピードの高速化が難しい。

【0077】

そこで、トナーとしては、分散促進物質と、塩基性基又は酸性基と、シリコンオイル等の絶縁性液体に対する親和性を付与する親和性基とを表面に備えるものを用いることが望ましい。かかるトナーを用いた液体現像剤では、非水溶媒となる無極性の絶縁性液体中に分散される有色粒子の表面に、分散促進物質と、塩基性基又は酸性基と、親和性基とが備えわっている。この分散促進物質は、トナー粒子同士が互いに凝集するのを抑制するもので、例えばトナー粒子の表面にシリコン基を出現させるような材料である。この場合、トナー粒子は、表面に有するシリコン基によって互いに凝集できず、一定の間隔をあけて分散した状態となる。よって、トナー粒子間には絶縁性液体が介在し、トナー粒子間が絶縁状態になる。したがって、電界中においてもトナー粒子間に電流が流れにくくなり、トナー粒子の挙動を電界によって制御することが可能となる。しかも、絶縁性液体がシリコン系溶媒であれば、シリコン基が親和性基として機能して、トナー粒子に絶縁性液体に対する親和性が付与される。これにより、トナー粒子が絶縁性液体中で沈殿しにくくなり、絶縁性液体中にトナー粒子を均一に分散させることが可能となる。加えて、トナー粒子の表面には塩基性基又は酸性基が存在するため、その塩基性基又は酸性基によって

有色粒子の帯電量を確保することが可能となる。このような液体现像剤を用いて画像形成を行えば、トナー粒子を電界によって適切かつ高速に制御することができる。

【0078】

以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。以下の記載において「部」及び「%」は、特に断りがない限り、『重量部』及び『重量%』を意味する。また、注意書きがない試薬は、全て東京化成工業社製の試薬1級を用いた。

【0079】

本実施形態で用いるトナー粒子については、次のような方法で製造することができる。

温度計と窒素導入管とを装着した、容量1リットルの四つ口フラスコに、単量体であるメチルメタクリレート（MMA）を100重量部、水を300重量部を投入して攪拌混合し、さらに窒素気流下で攪拌しながら80〔℃〕に昇温した。次いで、その混合液中に過硫酸カリウムを0.5重量部加え、80〔℃〕に保持しながら6時間反応させ、重合体粒子の分散液（a）を得る。この分散液（a）中の重合体粒子を電子顕微鏡写真により観察したところ、この重合体粒子は、ほぼ一定の粒子径を有する真球状であって、平均粒径は0.41〔 μm 〕であった。

次に、温度計と窒素導入管とを装着した、容量1リットルの四つ口フラスコに、MMAを91.7重量部、過酸化ベンゾイルを1.0重量部を投入して溶解させ、さらに、この溶液に、水を200重量部、ニューコール707SN（日本乳化剤（株）製）を3.3重量部および亜硝酸ナトリウムを0.1重量部加え、強攪拌の下、10分間混合した。さらに、この混合液に、1段階目の重合で得た分散液（a）中の重合体粒子を35重量部添加し、50〔℃〕で30分間穏やかに攪拌した後、75〔℃〕で2時間反応させて、重合体粒子の分散液（b）を得る。この分散液（b）中の重合体粒子を電子顕微鏡写真により観察したところ、この重合体粒子は、平均粒径が0.93〔 μm 〕で真球状の単分散粒子であった。

次に、同様の装置を用いて、MMAを95.0重量部、過酸化ベンゾイルを1.0重量部を混合して溶解させ、さらに、この溶液に、水を200重量部、ニューコール707SN（日本乳化剤（株）製）を3.3重量部および亜硝酸ナトリウムを0.1重量部加え、強攪拌の下、10分間混合した。次いで、この混合液に、分散液（b）中の重合体粒子を15.6重量部添加し、50〔℃〕で30分間穏やかに攪拌した後、75〔℃〕で2時間反応させて、重合体粒子の分散液（c）を得た。この分散液（b）中の重合体粒子を電子顕微鏡写真により観察したところ、この重合体粒子であるシード粒子は、平均粒径が2.12 μm で真球状の単分散粒子であった。

【0080】

更に、着色するためにアクリル系モノマーであるメチルメタクリレート（MMA）を80.0重量部、油性染料であるC. I. ソルベントブルー35（MMAへの溶解度：4.2重量部）を2.0重量部、アゾ系重合開始剤であるV-601（和光純薬工業（株）製、ジメチル-2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート））を1.0重量部投入して溶解させ、さらに、水を200重量部、乳化剤であるニューコール707SN（日本乳化剤（株）製）を10.0重量部、および、重合禁止剤である亜硝酸ナトリウムを0.05重量部添加し、強攪拌の下、10分間混合した。次いで、この混合物に、上記分散液（c）中のシード粒子を62.3重量部添加し、50〔℃〕で30分間穏やかに攪拌した後、80〔℃〕で2時間反応させ、続いて90〔℃〕で2時間反応させ、着色粒子の分散液を得た。得られた分散液中の着色粒子を、電子顕微鏡写真により観察したところ、この着色ポリマー粒子は、平均粒径が3.98〔 μm 〕で真球状の単分散粒子であった。

染料としては、メチルメタクリレートに溶解性を示す油性染料が望ましく、25〔℃〕でMMA100重量部に対して、通常1.0重量部以上、好ましくは2.0重量部以上、より好ましくは4.0重量部以上溶解する油性染料を用いる。

本実施形態において好ましく用いられる油性染料としては、例えば、カラーインデックス番号（C. I.）が、ソルベントブルー35、ソルベントレッド132、ソルベントブラック27、ソルベントイエロー16およびソルベントブルー70である油性染料、

OIL GREEN 502 (オリエント化学工業 (株) 製)、OIL GREEN BG (オリエント化学工業 (株) 製)、VALIFAST RED 3306 (オリエント化学工業 (株) 製) などが挙げられるが、このうち MMA への溶解度が 4.0 重量部以上であるものが特に好ましい。MMA への溶解度が高い油溶性染料を用いると、充分量の染料を用いることができ、また重合時などの着色ポリマー粒子の製造工程で染料が褪色することなく、均一な色調の着色ポリマー粒子が得られる点で好ましい。このような油溶性染料は、単独で用いても組合わせて用いてもよい。本実施形態において、油溶性染料は、所望の色調などにもよるが、アクリル系単量体 100 重量部に対して、通常 1.0 ~ 20 部、好ましくは 2.0 ~ 10 部の割合で用いることができる。

【0081】

〔合成例 1 (高分子化合物の調製)〕

反応容器にアイソパー L (エクソン社製) 180 部を攪拌し、メタメチルメタクリレート 14 部、メタクリル酸 2 部、ラウリルメタクリレート 4 部、アゾビスイソブチロニトリル (和光純薬社製) 1 部を滴下、アルゴンガスを還流させながら 85℃ で 5 時間反応させた。

反応後の溶液のモノマーは、エチルアルコールにて処理し、この高分子分散液に直流電圧に印加すると、分散粒子は全て陽極に電着された。

【0082】

〔合成例 2 (高分子化合物の調製)〕

反応容器にアイソパー L (エクソン社製) 180 部を攪拌し、メタメチルメタクリレート 14 部、ジメチルアミノメチルメタクリル酸 2 部、ラウリルメタクリレート 4 部、アゾビスイソブチロニトリル (和光純薬社製) 1 部を滴下、アルゴンガスを還流させながら 85℃ で 5 時間反応させた。

反応後の溶液のモノマーは、エチルアルコールにて処理し、この高分子分散液に直流電圧に印加すると、分散粒子は全て陰極に電着された。

【0083】

〔合成例 3 (高分子化合物の調製)〕

反応容器にジメチルシリコン KF-96-1.0 (信越化学社製) 180 部を攪拌し、メタメチルメタクリレート 14 部、メタクリル酸 2 部、片末端メタクリロキシ変性シリコン FM0711 (チッソ社製) 4 部、アゾビスイソブチロニトリル (和光純薬社製) 1 部を滴下、アルゴンガスを還流させながら 85℃ で 5 時間反応させた。

反応後の溶液のモノマーは、エチルアルコールにて処理し、この高分子分散液に直流電圧に印加すると、分散粒子は全て陽極に電着された。

【0084】

〔合成例 4 (高分子化合物の調製)〕

反応容器にジメチルシリコン KF-96-1.0 (信越化学社製) 180 部を攪拌し、メタメチルメタクリレート 14 部、ジメチルアミノメチルメタクリル酸 2 部、片末端メタクリロキシ変性シリコン FM0711 (チッソ社製) 4 部、アゾビスイソブチロニトリル (和光純薬社製) 1 部を滴下、アルゴンガスを還流させながら 85℃ で 5 時間反応させた。

反応後の溶液のモノマーは、エチルアルコールにて処理し、この高分子分散液に直流電圧に印加すると、分散粒子は全て陰極に電着された。

【0085】

〔合成例 5 (非自己分散化高分子化合物の調製)〕

反応容器にジメチルシリコン KF-96-1.0 (信越化学社製) 180 部を攪拌し、メタメチルメタクリレート 14 部、ジメチルアミノメチルメタクリル酸 2 部、n-ブチルメタクリレート 4 部、アゾビスイソブチロニトリル (和光純薬社製) 1 部を滴下、アルゴンガスを還流させながら 85℃ で 5 時間反応させた。

反応後の溶液のモノマーは、エチルアルコールにて処理し、この高分子分散液に直流電圧に印加すると、分散粒子は全て陰極に電着された。

【0086】

〔合成例6（非自己分散化高分子化合物の調製）〕

反応容器にジメチルシリコンKF-96-1.0（信越化学社製）180部を攪拌し、メタメチルメタクリレート14部、ジメチルアミノメチルメタクリル酸2部、片末端メタクリロキシ変性シリコンTM0701（チッソ社製）4部、アゾビスイソブチロニトリル（和光純薬社製）1部を滴下、アルゴンガスを還流させながら85℃で5時間反応させた。

反応後の溶液のモノマーは、エチルアルコールにて処理し、この高分子分散液に直流電圧に印加すると、分散粒子は全て陰極に電着された。

【0087】

〔実施例1〕

トナー粒子物質として、ジメチルアミノメチルメタクリル酸を含有したメタメチルメタクリレートの主成分としたアクリル樹脂をシード重合し、正帯電の粒径4 μm の単分散粒子を得た。さらにその粒子の表面に2エチルヘキシルメタクリレートグラフト重合した。このトナー樹脂粒子20.0重量部と、合成例1の高分子化合物30.0重量部とを計り取り、ペイントシェーカー（エイシン社製）で2時間分散し、その後、アイソパーH（エクソン社製）50.0重量部を追加して混合し、分散スラリーを得た。移動電流測定セルの測定には、図4に示す評価装置を用いた。得られた液体現像剤は、良好な分散性を示し、この分散液に直流電圧に印加すると、トナー粒子は全て陰極に電着され液は透明になった。電着されたトナー樹脂をヒートローラにて定着すると樹脂同士が良好な塗膜性を示した。

【0088】

〔実施例2〕

トナー粒子物質として、メタクリル酸を含有したメタメチルメタクリレートの主成分としたアクリル樹脂をシード重合し、負帯電の粒径4 μm の単分散粒子を得た。さらにその粒子の表面に2エチルヘキシルメタクリレートグラフト重合した。このトナー樹脂粒子20.0重量部と、合成例2の高分子化合物30.0重量部とを計り取り、ペイントシェーカー（エイシン社製）で2時間分散し、その後、アイソパーH（エクソン社製）50.0重量部を追加して混合し、分散スラリーを得た。得られた液体現像剤は、良好な分散性を示し、この分散液に直流電圧に印加すると、トナー粒子は全て陽極に電着され液は透明になった。電着されたトナー樹脂をヒートローラにて定着すると樹脂同士が良好な塗膜性を示した。

【0089】

〔比較例1〕

トナー粒子物質として、メタクリル酸を含有したメタメチルメタクリレートの主成分としたアクリル樹脂をシード重合し、負帯電の粒径4 μm の単分散粒子を得た。さらにその粒子の表面に2エチルヘキシルメタクリレートグラフト重合した。このトナー樹脂粒子20.0重量部と、合成例6の高分子化合物30.0重量部とを計り取り、ペイントシェーカー（エイシン社製）で2時間分散し、その後、アイソパーH（エクソン社製）50.0重量部を追加して混合し、分散スラリーを得た。得られた液体現像剤は、すぐに沈降する分散性の悪いものであった。また、顔料や染料をトナー樹脂に含有した場合、分散性が悪いため、電流リークを引き起こし、この分散液に直流電圧に印加すると、電界によるトナー粒子の移動が妨げられ、トナー粒子は陽極に電着されるが液は濁ったままであった。

【0090】

〔実施例3〕

トナー粒子物質として、ジメチルアミノメチルメタクリル酸を含有したメタメチルメタクリレートの主成分としたアクリル樹脂をシード重合し、正帯電の粒径4 μm の単分散粒子を得た。さらにその粒子の表面に片末端メタクリロキシ変性シリコンFM0711（チッソ社製）をグラフト重合した。このトナー樹脂粒子20.0重量部と、合成例3の高分子化合物30.0重量部とを計り取り、ペイントシェーカー（エイシン社製）で2時間

分散し、その後、KF96-50 50.0重量部を追加して混合し、分散スラリーを得た。得られた液体現像剤は、良好な分散性を示し、この分散液に直流電圧に印加すると、トナー粒子は全て陰極に電着され液は透明になった。電着されたトナー樹脂をヒートローラにて定着すると樹脂同士が良好な塗膜性を示した。さらに、この分散液に熱を加80℃に設定して電界を印加すると、トナー粒子は陰極に全て電着され、電着されたトナー樹脂は樹脂同士の凝集性が熱を加えないときよりも高かった。この電着されたトナー樹脂をヒートローラにて定着するとさらに良好な塗膜性を示した。

【0091】

[実施例4]

トナー粒子物質として、メタクリル酸を含有したメタメチルメタクリレートの主成分としたアクリル樹脂をシード重合し、負帯電の粒径4 μ mの単分散粒子を得た。さらにその粒子の表面に片末端メタクリロキシ変性シリコンFM0711（チッソ社製）をグラフト重合した。このトナー樹脂粒子20.0重量部と、合成例4の高分子化合物30.0重量部とを計り取り、ペイントシェーカー（エイシン社製）で2時間分散し、その後、KF96-50 50.0重量部を追加して混合し、分散スラリーを得た。得られた液体現像剤は、良好な分散性を示し、この分散液に直流電圧に印加すると、トナー粒子は全て陽極に電着され液は透明になった。電着されたトナー樹脂をヒートローラにて定着すると樹脂同士が良好な塗膜性を示した。電着されたトナー樹脂をヒートローラにて定着すると樹脂同士が良好な塗膜性を示した。さらに、この分散液に熱を加80℃に設定して電界を印加すると、トナー粒子は陽極に全て電着され、電着されたトナー樹脂は樹脂同士の凝集性が熱を加えないときよりも高かった。この電着されたトナー樹脂をヒートローラにて定着するとさらに良好な塗膜性を示した。

【0092】

[比較例2]

トナー粒子物質として、メタクリル酸を含有したメタメチルメタクリレートの主成分としたアクリル樹脂をシード重合し、負帯電の粒径4 μ mの単分散粒子を得た。さらにその粒子の表面に片末端メタクリロキシ変性シリコンFM0711（チッソ社製）をグラフト重合した。このトナー樹脂粒子20.0重量部と、合成例5の高分子化合物30.0重量部とを計り取り、ペイントシェーカー（エイシン社製）で2時間分散し、その後、KF96-50 50.0重量部を追加して混合し、分散スラリーを得た。得られた液体現像剤は、すぐに沈降する分散性の悪いものであった。また、顔料や染料をトナー樹脂に含有した場合、分散性が悪いため、電流リークを引き起こし、この分散液に直流電圧に印加すると、電界によるトナー粒子の移動が妨げられ、トナー粒子は陽極に電着されるが液は濁ったままであった。

【0093】

実施例3及び4については、次の表1の組成比にて電着電流によるトナーの移動性と、移動したトナーの定着性とを観察した。

【表1】

現像剤種類	実施例番号	KF96-50	トナー 固形分	分散促進物質	移動性	定着性
比較例2		5	2	3	×	○
A	3及び4	5	2	0	△	○
B	3及び4	5	2	0.1	○	○
C	3及び4	5	2	0.2	○	○
D	3及び4	5	2	0.6	○	○
E	3及び4	5	2	1	○	○
F	3及び4	5	2	3	○	△
G	3及び4	5	2	20	○	×

【0094】

[実施例5]

温度計と窒素導入管とを装着した反応容器に、ジメチルシリコンを180重量部、着

色粒子を16重量部、ジメチルアミノメチルメタクリレート(1重量部)、片末端メタクリロキシ変性シリコンを2重量部、アゾビスバレロニトリルを1重量部加えて攪拌混合し、さらに窒素気流下で攪拌しながら、50 [℃] で10時間反応させた。そして、これにより得たトナー粒子を、絶縁性液体としてのジメチルシリコン(100 [c S t]) 70重量部に、30重量部加えて超音波分散し、液体現像剤を得た。

このトナー粒子は、互いに凝集しにくいという優れた特性を有することが判明した。この点について、本発明者らが確認したところ、そのトナー粒子の表面に、分散促進物質としての片末端メタクリロキシ変性シリコンがもつシリコン基が存在しているため、トナー粒子同士が互いに凝集しにくい特性となっているものと考えられる。

また、この液体現像剤に直流電圧に印加したところ、この液体現像剤中の粒子(トナー粒子)は、その全てが速やかに電気泳動して陰極に電着し、液体は透明になった。この点について、本発明者らが確認したところ、そのトナー粒子の表面に、ジメチルアミノメチルメタクリレートがもつ塩基性基によってプラス極性の帯電量が増加したため、高速な電気泳動が可能になったものと考えられる。

【0095】

〔実施例6〕

温度計と窒素導入管とを装着した反応容器に、ジメチルシリコンを180重量部、着色粒子を17重量部、メタクリル酸を1重量部、片末端メタクリロキシ変性シリコンを2重量部、アゾビスバレロニトリルを1重量部加えて攪拌混合し、さらに窒素気流下で攪拌しながら、50 [℃] で10時間反応させた。そして、これにより得たトナー粒子を、絶縁性液体としてのジメチルシリコン(100 [c S t]) 70重量部に、30重量部加えて超音波分散し、液体現像剤を得た。

このトナー粒子は、互いに凝集しにくいという優れた特性を有することが判明した。その理由は、実施例5と同様である。

また、この液体現像剤に直流電圧に印加したところ、この液体現像剤中の粒子(トナー粒子)は、その全てが速やかに電気泳動して陽極に電着し、液体は透明になった。この点について、本発明者らが確認したところ、そのトナー粒子の表面に、メタクリル酸がもつ酸性基によってマイナス極性の帯電量が増加したため、高速な電気泳動が可能になったものと考えられる。

【0096】

〔比較例3〕

次に、上記実施例5の液体現像剤と以下に説明する液体現像剤との比較実験である比較例3について説明する。

温度計と窒素導入管とを装着した反応容器に、ジメチルシリコンを180重量部、着色粒子を17重量部、ジメチルアミノメチルメタクリレート(1重量部)、アゾビスバレロニトリルを1重量部加えて攪拌混合し、さらに窒素気流下で攪拌しながら、50 [℃] で10時間反応させた。そして、これにより得たトナー粒子を、絶縁性液体としてのジメチルシリコン(100 [c S t]) 70重量部に、30重量部加えて超音波分散し、液体現像剤を得た。

この液体現像剤に直流電圧に印加したところ、この液体現像剤中の粒子(トナー粒子)は、上記実施例5と同様に、その全てが速やかに電気泳動して陰極に電着し、液体は透明になった。

ここで、トナー粒子の表面に、絶縁性液体(ジメチルシリコン)に対する親和性基(シリコン基)がないと、絶縁性液体中ですぐに沈殿した状態となり、適切な画像形成が困難となる。この親和性基をもつ片末端メタクリロキシ変性シリコンの分子量は、絶縁性液体の分子量にあわせることが重要である。上記実施例1で使用したジメチルシリコン(100 [c S t])の分子量は、平均分子量数千である。一方、上記実施例5において使用した片末端メタクリロキシ変性シリコンは、その分子量が1000、5000、10000の材料を使用すれば分散性を維持することが可能であるが、分子量が400程度と少ないものは分散性が著しく悪い。分子量が1000である場合も、グラフト時間に

もよるが、分子量が400である場合よりは良好であるが若干分散性が悪く、数ヶ月のオーダーでは沈降を生じる。結果として、片末端メタクリロキシ変性シリコンの分子量は、少なくとも絶縁性液体の平均分子量の同等なオーダーの分子量であるのが望ましい。

【0097】

図5(a)及び(b)は、上記実施例5、本比較例3の液体現像剤をそれぞれ交流電界中に入れたときの、トナー粒子の応答特性を観測したときの結果を示すグラフである。

図5(a)は、上記実施例5の液体現像剤についての観測結果であり、図5(b)は、本比較例3の液体現像剤についての観測結果である。各グラフは、上段部分が交流電界の波形を示し、下段部分がその交流電界に反応して移動するトナー粒子の圧力波形の観測結果を示している。本比較例3のように親和性基を有しないトナー粒子の場合には図5(b)に示すように電界反応が悪いが、実施例5のように親和性基を有するトナー粒子の場合には図5(a)に示すように電界反応が良好であることが確認された。

【0098】

また、温度計と窒素導入管とを装着した反応容器に、ジメチルシリコンを180重量部、着色粒子を17重量部、メタクリル酸を1重量部、アゾビスバレロニトリルを1重量部加えて攪拌混合し、さらに窒素気流下で攪拌しながら、50[°C]で10時間反応させた。そして、これにより得たトナー粒子を、絶縁性液体としてのジメチルシリコン(100[cSt])70重量部に、30重量部加えて超音波分散し、液体現像剤を得た。この液体現像剤は、上記実施例6と比較すると親和性基を有しない点で異なっており、上記実施例6の液体現像剤との比較実験では、上述したものと同様の観測結果を得た。

【0099】

〔比較例4〕

温度計と窒素導入管とを装着した反応容器に、ジメチルシリコンを180重量部、体積平均粒径が0.09[μm]という小粒径の着色粒子を17重量部、ジメチルアミノメチルメタクリレート(1重量部、片末端メタクリロキシ変性シリコンを2重量部、アゾビスバレロニトリルを1重量部加えて攪拌混合し、さらに窒素気流下で攪拌しながら、50[°C]で10時間反応させた。そして、これにより得たトナー粒子を、絶縁性液体としてのジメチルシリコン(100[cSt])70重量部に、30重量部加えて超音波分散し、液体現像剤を得た。この液体現像剤に直流電圧に印加したところ、この液体現像剤中の粒子(トナー粒子)は、上記実施例5と同様に、その全てが速やかに電気泳動して陰極に電着し、液体は透明になった。しかし、この液体現像剤はトナー粒子の粒径が小さいため、粒子1個あたりの電荷量に対する粘性抵抗が大きく、電界を受けても絶縁性液体中を高速に移動するのは難しい。

また、温度計と窒素導入管とを装着した反応容器に、ジメチルシリコンを180重量部、体積平均粒径が10[μm]という大粒径の着色粒子を17重量部、ジメチルアミノメチルメタクリレート(1重量部、片末端メタクリロキシ変性シリコンを2重量部、アゾビスバレロニトリルを1重量部加えて攪拌混合し、さらに窒素気流下で攪拌しながら、50[°C]で10時間反応させた。そして、これにより得たトナー粒子を、絶縁性液体としてのジメチルシリコン(100[cSt])70重量部に、30重量部加えて超音波分散し、液体現像剤を得た。この液体現像剤に直流電圧に印加したところ、この液体現像剤中の粒子(トナー粒子)は、上記実施例5と同様に、その全てが速やかに電気泳動して陰極に電着し、液体は透明になった。しかし、トナー粒子径が大きくなったことから、高解像度の画像形成が困難となる。

上述した実施例1乃至6及び後述する実施例7乃至13において、着色粒子は、体積平均粒径が0.1[μm]以上6.0[μm]以下のものを用いているので、電界によってトナー粒子が絶縁性液体中を高速に移動することが可能で、かつ、高解像度の画像形成も十分に可能である。

【0100】

〔実施例7〕

温度計と窒素導入管とを装着した反応容器に、ジメチルシリコンを180重量部、着

色粒子を17重量部、ジメチルアミノメチルメタクリレート1重量部、片末端メタクリロキシ変性シリコンを2重量部、アゾビスバレロニトリルを1重量部加えて攪拌混合し、さらに窒素気流下で攪拌しながら、50 [℃] で10時間反応させた。そして、これにより得たトナー粒子を、絶縁性液体としてのジメチルシリコン (100 [cSt]) 68重量部に、30重量部加え、かつ、酸性基含有電荷制御剤を2重量部加えて超音波分散し、液体現像剤を得た。

このトナー粒子は、互いに凝集しにくいという優れた特性を有することは、上記実施例5と同様である。また、この液体現像剤に直流電圧に印加したところ、この液体現像剤中の粒子(トナー粒子)は、その全てが速やかに電気泳動して陰極に電着し、液体は透明になった。このとき、本実施例7の液体現像剤においては、酸性基含有電荷制御剤を含まない上記実施例5の液体現像剤に比べて、移動スピードは速くなることが確認された。これは、トナー粒子の帯電極性とは逆極性を有する酸性基含有電荷制御剤を絶縁性液体中に分散させたことが影響したものと考えられる。

【0101】

図6は、酸性基含有電荷制御剤の添加量とトナー粒子の移動度との関係を示すグラフである。

図示のように、酸性基含有電荷制御剤の添加量が増加すると、トナー粒子の移動度も増加する傾向にある。ただし、トナーの表面積に対する酸性基含有電荷制御剤の添加量が 5×10^{16} [unit/m²] よりも多くなると、トナー粒子の中に極性が反転するものも存在し始める。よって、最適量は存在し、調整する必要がある。また、逆に、酸性基含有電荷制御剤の添加量を大量に含ませることで、塩基性基を表面に有するトナー粒子であっても、マイナス極性トナーとして利用することも可能となる。

【0102】

図7は、現像ローラ(17)に印加されるバイアス値とトナー粒子の移動度との関係を示すグラフである。なお、酸性基含有電荷制御剤(CCA)の添加量は、凡例の1/10である。

現像ローラ(17)に正バイアスが印加されたときに0[V]を示し、負バイアスが印加されたときに9[V]を示すのが、理想的である。実施例5の液体現像剤に比べて、酸性基含有電荷制御剤の添加量が増えるほど、理想的なものに近い結果となる。

【0103】

図8は、現像ローラ(17)に印加されるバイアス値と、感光体(1)と現像ローラ(17)との間を流れる電流値との関係を示すグラフである。なお、酸性基含有電荷制御剤(CCA)の添加量は、凡例の1/10である。

塩基性基を表面に有するトナー粒子とは逆極性の酸性基含有電荷制御剤を添加すると、感光体(1)と現像ローラ(17)との間に流れる電流値は小さくなり、過剰イオンが抑制されていることが観測された。その結果、感光体(1)と現像ローラ(17)との間の電位差を狭くならないので、現像電界によってトナー粒子が適切に移動することができる。

【0104】

〔実施例8〕

温度計と窒素導入管とを装着した反応容器に、ジメチルシリコンを180重量部、着色粒子を17重量部、ジメチルアミノメチルメタクリレート1重量部、片末端メタクリロキシ変性シリコンを2重量部、アゾビスバレロニトリルを1重量部加えて攪拌混合し、さらに窒素気流下で攪拌しながら、50 [℃] で10時間反応させた。そして、これにより得たトナー粒子を、絶縁性液体としてのジメチルシリコン (100 [cSt]) 40重量部に、30重量部加え、かつ、塩基性基含有電荷制御剤を30重量部加えて超音波分散し、液体現像剤を得た。なお、このトナー粒子は、互いに凝集しにくいという優れた特性を有することは、上記実施例5と同様である。

【0105】

図9は、塩基性基含有電荷制御剤の添加量とトナー粒子の移動度との関係を示すグラフ

である。

この液体現像剤に直流電圧に印加したところ、この液体現像剤中の粒子（トナー粒子）は、その全てが速やかに電気泳動して陽極に電着し、液体は透明になった。これは、トナー粒子の帯電極性と同極性を有する塩基性基含有電荷制御剤を絶縁性液体中に分散させたことで、トナー粒子の極性がマイナス極性に反転したためである。また、図示のように、塩基性基含有電荷制御剤の添加量が増加すると、トナー粒子の移動度も増加する傾向にある。そのため、本実施例 8 の液体現像剤においては、塩基性基含有電荷制御剤を含まない上記実施例 5 の液体現像剤に比べて、移動スピードは速くなることが確認された。

【0106】

〔実施例 9〕

温度計と窒素導入管とを装着した反応容器に、ジメチルシリコンを 180 重量部、着色粒子を 17 重量部、ジメチルアミノメチルメタクリレート 1 重量部、片末端メタクリロキシ変性シリコンを 2 重量部、アゾビスバレロニトリルを 1 重量部加えて攪拌混合し、さらに窒素気流下で攪拌しながら、50 [°C] で 10 時間反応させた。そして、これにより得たトナー粒子を、絶縁性液体としてのジメチルシリコン（100 [cSt]）68 重量部に、30 重量部加え、かつ、金属であるオクチル酸ジルコニウムを 2 重量部加えて超音波分散し、液体現像剤を得た。なお、このトナー粒子は、互いに凝集しにくいという優れた特性を有することは、上記実施例 5 と同様である。

【0107】

図 10 は、オクチル酸ジルコニウムの添加量とトナー粒子の移動度との関係を示すグラフである。

この液体現像剤に直流電圧に印加したところ、この液体現像剤中の粒子（トナー粒子）は、その全てが速やかに電気泳動して陰極に電着し、液体は透明になった。図示のように、オクチル酸ジルコニウムの添加量が増加すると、トナー粒子の移動度も増加する傾向にある。そのため、本実施例 9 の液体現像剤においては、オクチル酸ジルコニウムを含まない上記実施例 5 の液体現像剤に比べて、移動スピードは速くなることが確認された。

【0108】

〔実施例 10〕

温度計と窒素導入管とを装着した反応容器に、ジメチルシリコンを 180 重量部、着色粒子を 17 重量部、メタクリル酸を 1 重量部、片末端メタクリロキシ変性シリコンを 2 重量部、アゾビスバレロニトリルを 1 重量部加えて攪拌混合し、さらに窒素気流下で攪拌しながら、50 [°C] で 10 時間反応させた。そして、これにより得たトナー粒子を、絶縁性液体としてのジメチルシリコン（100 [cSt]）68 重量部に、30 重量部加え、かつ、塩基性基含有電荷制御剤を 2 重量部加えて超音波分散し、液体現像剤を得た。

このトナー粒子は、互いに凝集しにくいという優れた特性を有することは、上記実施例 6 と同様である。また、この液体現像剤に直流電圧に印加したところ、この液体現像剤中の粒子（トナー粒子）は、その全てが速やかに電気泳動して陽極に電着し、液体は透明になった。このとき、本実施例 10 の液体現像剤においては、塩基性基含有電荷制御剤を含まない上記実施例 6 の液体現像剤に比べて、移動スピードは速くなることが確認された。その理由は、上記実施例 7 で述べた理由と同様である。

【0109】

〔実施例 11〕

温度計と窒素導入管とを装着した反応容器に、ジメチルシリコンを 180 重量部、着色粒子を 17 重量部、メタクリル酸を 1 重量部、片末端メタクリロキシ変性シリコンを 2 重量部、アゾビスバレロニトリルを 1 重量部加えて攪拌混合し、さらに窒素気流下で攪拌しながら、50 [°C] で 10 時間反応させた。そして、これにより得たトナー粒子を、絶縁性液体としてのジメチルシリコン（100 [cSt]）40 重量部に、30 重量部加え、かつ、酸性基含有電荷制御剤を 30 重量部加えて超音波分散し、液体現像剤を得た。

このトナー粒子は、互いに凝集しにくいという優れた特性を有することは、上記実施例 6 と同様である。また、この液体現像剤に直流電圧に印加したところ、この液体現像剤中の粒子（トナー粒子）は、その全てが速やかに電気泳動して陰極に電着し、液体は透明になった。これは、トナー粒子の帯電極性と同極性を有する酸性基含有電荷制御剤を絶縁性液体中に分散させたことで、トナー粒子の極性がプラス極性に反転したためである。また、酸性基含有電荷制御剤の添加量が増加すると、トナー粒子の帯電量も増加するため、本実施例 11 の液体現像剤においては、塩基性基含有電荷制御剤を含まない上記実施例 6 の液体現像剤に比べて、移動スピードは速くなることが確認された。

【0110】

〔実施例 12〕

温度計と窒素導入管とを装着した反応容器に、ジメチルシリコンを 180 重量部、着色粒子を 17 重量部、メタクリル酸を 1 重量部、片末端メタクリロキシ変性シリコンを 2 重量部、アゾビスバレロニトリルを 1 重量部加えて攪拌混合し、さらに窒素気流下で攪拌しながら、50 [°C] で 10 時間反応させた。そして、これにより得たトナー粒子を、絶縁性液体としてのジメチルシリコン（100 [cSt]）68 重量部に、30 重量部加え、かつ、金属であるオクチル酸ジルコニウムを 2 重量部加えて超音波分散し、液体現像剤を得た。

このトナー粒子は、互いに凝集しにくいという優れた特性を有することは、上記実施例 6 と同様である。また、この液体現像剤に直流電圧に印加したところ、この液体現像剤中の粒子（トナー粒子）は、その全てが速やかに電気泳動して陽極に電着し、液体は透明になった。このとき、本実施例 12 の液体現像剤においては、オクチル酸ジルコニウムを含まない上記実施例 6 の液体現像剤に比べて、移動スピードは速くなることが確認された。

【0111】

〔実施例 13〕

上記実施例 5 の絶縁性液体をジメチルシリコンからアイソパー G に代えて、この液体現像剤に直流電圧に印加したところ、この液体現像剤中の粒子（トナー粒子）は、その全てが速やかに電気泳動して陽極に電着し、液体は透明になった。

【0112】

以上、実施形態に係る液体現像剤において、極性基によってトナーとは逆極性の電荷を帯びるものを用いれば、トナー粒子をより確実な分散せしめることができる。

また、トナーとは逆極性の極性基として、カルボキシル基又は水酸基を有する分散促進物質を用いれば、トナーを微細に分散させたり、架橋反応を促進させたり、トナー粒子を凝集させ難くしたり、架橋反応の反応速度を早めたりすることができる。

また、分散促進物質として、メチルメタアクリレート又はこれを主成分とするアクリル系高分子化合物を用いれば、重合した際の塊状化を回避するとともに、微細な状態で自己分散せしめることが可能になり、更に、極性基を容易に導入することができる。

また、アクリル系高分子化合物として、グラフト共重合体を用いれば、それを液中に良好に浮遊させながら、トナーに良好に吸着させてより確実な分散性能を得ることができる。

また、不揮発性の液体としてシリコンオイルを用いるとともに、上記グラフト共重合体としてそのグラフト部にシリコンを含有するものを用いれば、トナーの分散性能をより良好に引き出すことができる。

また、上記グラフト共重合体として、平均分子量が 500～10000 のものを用いれば、不揮発性の液体との親和性を良好に発揮させ、ひいては良好な分散性能を発揮させることができる。

また、不揮発性の液体として、非プロトン性のものを用いれば、それに電界下でトナーの電気泳動の妨げにならない電気抵抗を維持させて、良好な現像性能や転写性能を得ることができる。

また、電気抵抗が 1×10^{12} [$\Omega \cdot \text{cm}$] 以上の液体を用いれば、トナー粒子間での電流のリークによる現像不良を抑えることができる。

また、表面張力が30 [dyne/cm]以下の液体を用いれば、トナー塊を感光体等の潜像担持体に付着させることによる地汚れ等の画質劣化を抑えることができる。

また、液体として、少なくともフェニルメチルシロキサン、ジメチルポリシロキサン又はポリジメチルシクロシロキサンの何れか1つを含有するシリコン系液体を用いれば、装置のメンテナンスの頻度を少なくすることができる。

また、分散促進物質として粒状のものを用いれば、それを高粘度の液体中でも抵抗をかけずに良好に電気泳動させることができる。

【0113】

また、実施形態で用いる液体现像剤は、少なくとも樹脂及び有色物質からなる有色粒子であるトナー粒子と、これの非水溶媒となる無極性の絶縁性液体である絶縁性液体とを含み、潜像担持体である感光体1上の潜像にトナー粒子を付着させて該潜像を現像するものである。この液体现像剤は、上述したように、トナー粒子として、トナー粒子同士が凝集するのを抑制する分散促進物質である片末端メタクリロキシ変性シリコンと、塩基性基と、ジメチルシリコンからなる絶縁性液体に対する親和性を付与する親和性基であるシリコン基とを表面に備えている。よって、上記実施例5で説明したように、絶縁性液体中でトナー粒子が互いに凝集しにくく、かつ、電界によってトナー粒子を高速に電気泳動させることが可能となる。

【0114】

また、本実施形態で用いる液体现像剤は、上記実施例6で説明したように、上記塩基性基に代えて、酸性基を用いたものであってもよい。この場合、帯電極性が異なる以外は、塩基性基の場合と同様の効果を得ることができる。

【0115】

また、本実施形態では、絶縁性液体に対して相溶性を有する電荷制御剤であって酸性基を有するものを、トナー粒子とともに絶縁性液体中に含有している。これにより、トナー粒子が塩基性基を表面に有するものであれば、上記実施例7で説明したように、トナー粒子が絶縁性液体中を電気泳動するスピードを速めることができる。一方、トナー粒子が酸性基を表面に有するものであれば、上記実施例11で説明したように、トナー粒子の極性を反転した状態での利用が可能になるとともに、絶縁性液体中を電気泳動するスピードを速めることも可能となる。

【0116】

また、本実施形態では、絶縁性液体に対して相溶性を有する電荷制御剤であって塩基性基を有するものを、トナー粒子とともに絶縁性液体中に含有している。これにより、トナー粒子が塩基性基を表面に有するものであれば、上記実施例8で説明したように、トナー粒子の極性を反転した状態での利用が可能になるとともに、絶縁性液体中を電気泳動するスピードを速めることも可能となる。一方、トナー粒子が酸性基を表面に有するものであれば、上記実施例10で説明したように、トナー粒子が絶縁性液体中を電気泳動するスピードを速めることができる。

【0117】

また、本実施形態では、絶縁性液体に対して相溶性を有する電荷制御剤であって金属を有するものを、トナー粒子とともに絶縁性液体中に含有している。これにより、トナー粒子が表面に有する基が塩基性基の場合でも酸性基の場合でも、上記実施例9及び12で説明したように、トナー粒子が絶縁性液体中を電気泳動するスピードを速めることができる。

【図面の簡単な説明】

【0118】

【図1】液体式画像形成装置の要部構成を示す構成図。

【図2】トナーに対する分散促進物質の比率と、トナー像の転写性を示すグラフ。

【図3】(a)及び(b)は、液体现像剤中におけるトナー粒子や分散促進物質の分散状態を示す模式図。

【図4】移動電流測定セルの測定に用いる評価装置。

【図5】(a)は、実施例5の液体现像剤を交流電界中に入れたときのトナー粒子の応答特性を観測したときの結果を示すグラフ。(b)は、比較例3の液体现像剤を交流電界中に入れたときのトナー粒子の応答特性を観測したときの結果を示すグラフ。

【図6】実施例7において、酸性基含有電荷制御剤の添加量とトナー粒子の移動度との関係を示すグラフ。

【図7】実施例7において、現像ローラに印加されるバイアス値とトナー粒子の移動度との関係を示すグラフ。

【図8】実施例7において、現像ローラに印加されるバイアス値と、感光体と現像ローラとの間を流れる電流値との関係を示すグラフ。

【図9】実施例8において、塩基性基含有電荷制御剤の添加量とトナー粒子の移動度との関係を示すグラフ。

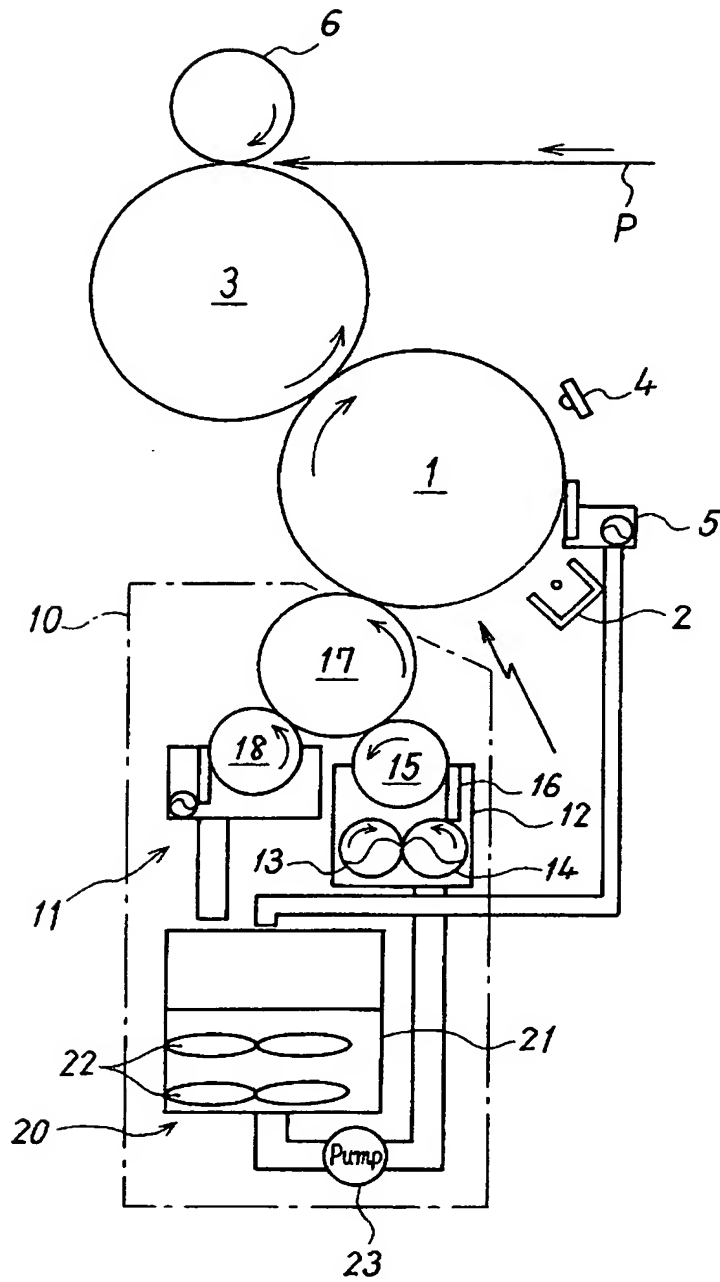
【図10】実施例9において、オクチル酸ジルコニウムの添加量とトナー粒子の移動度との関係を示すグラフ。

【符号の説明】

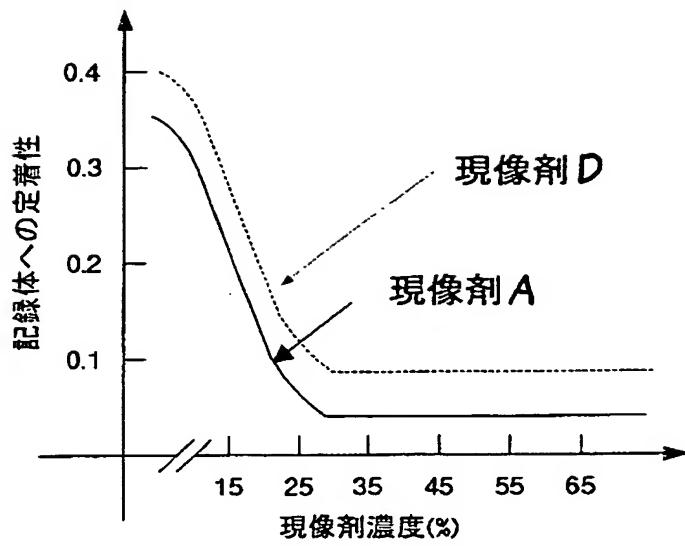
【0119】

1	感光体（潜像担持体）
17	現像ローラ（現像剤担持体）
T	トナー粒子（有色粒子）
D	分散促進物質

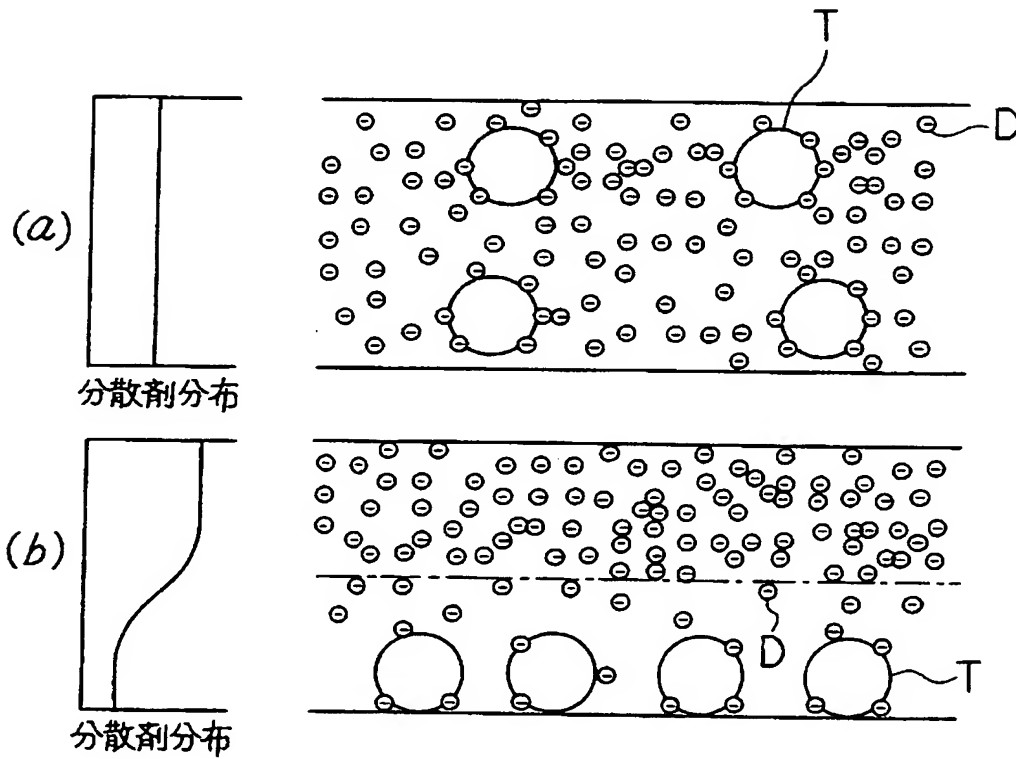
【書類名】 図面
【図 1】



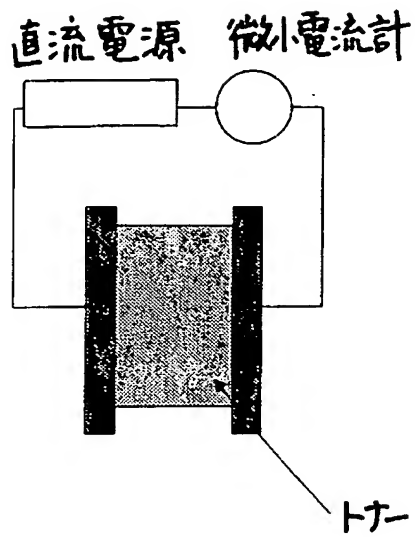
【図 2】



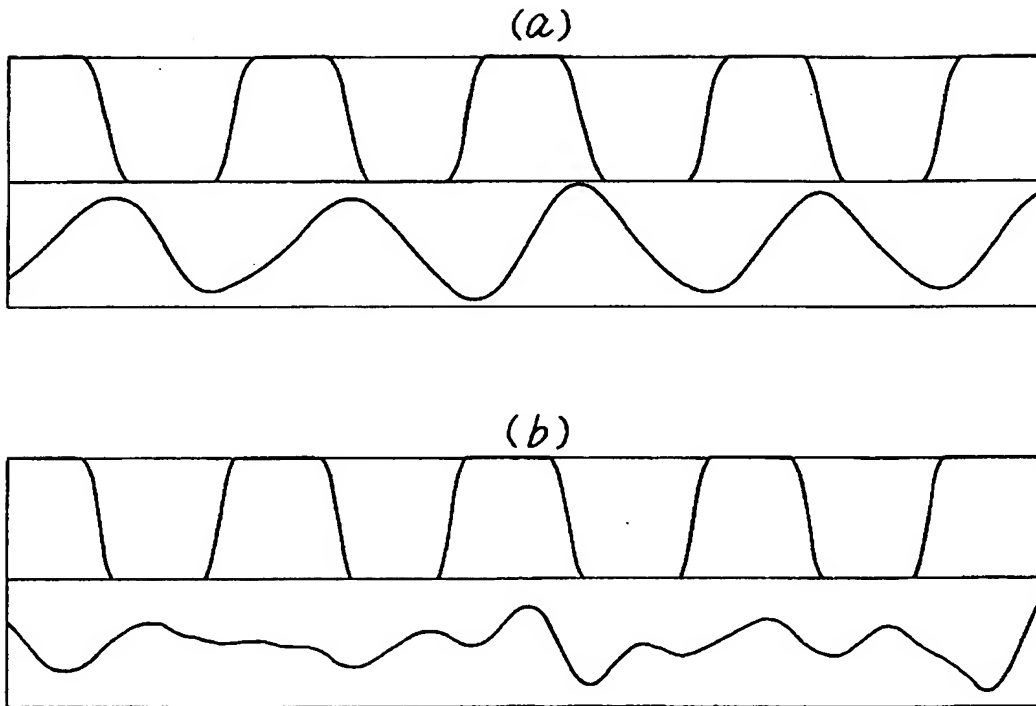
【図 3】



【図 4】

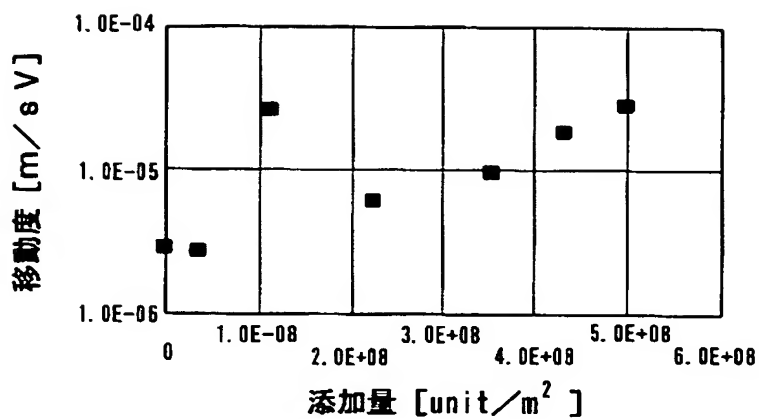


【図 5】

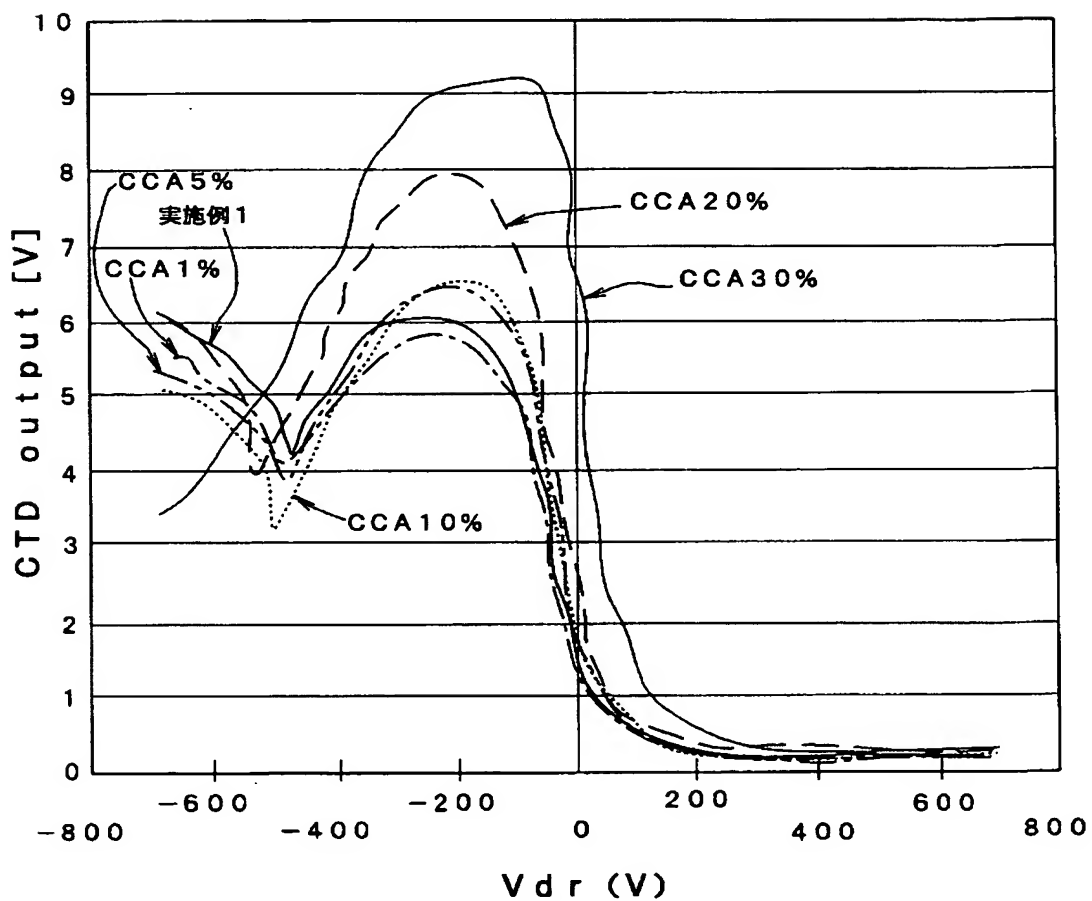


TEST AVAILABLE COPY

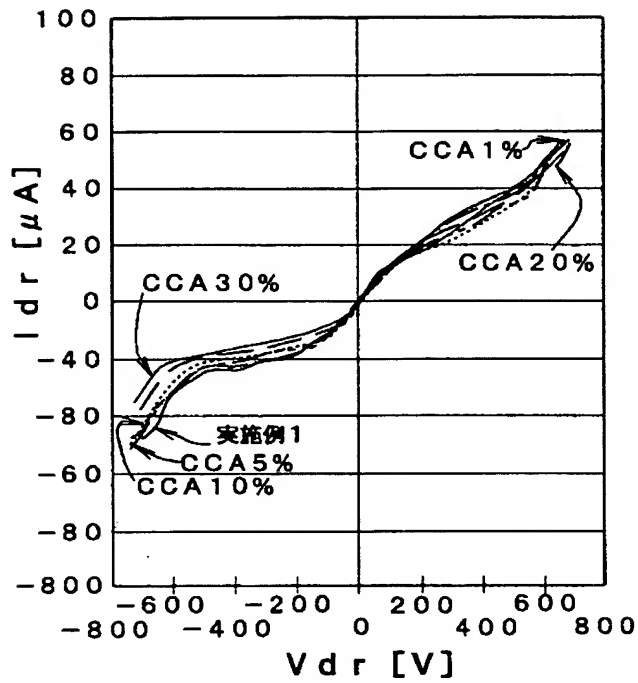
【図 6】



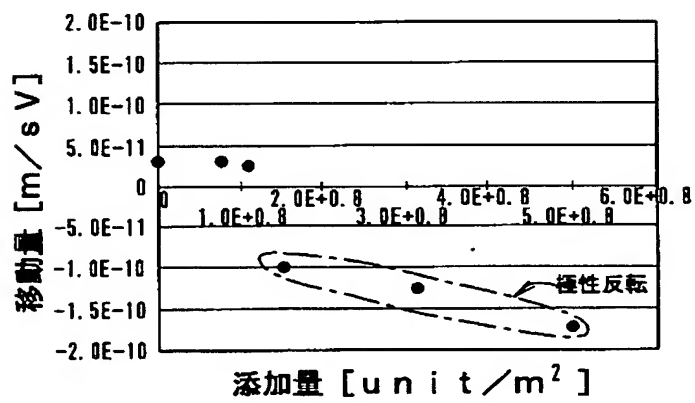
【図 7】

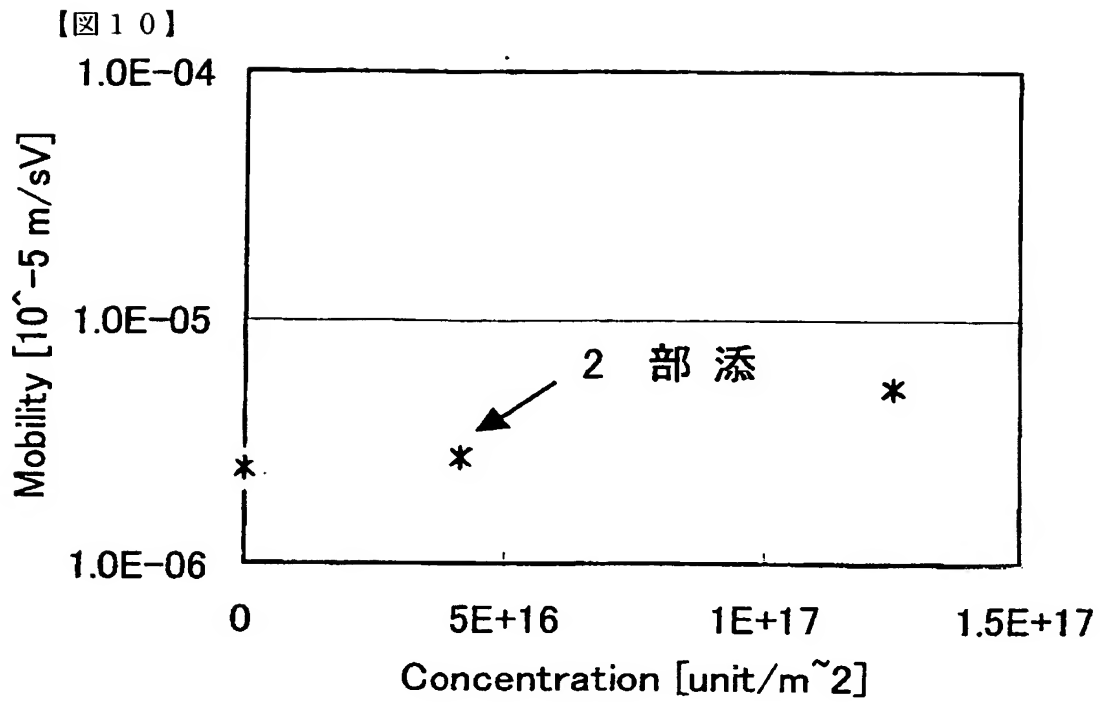


【図 8】



【図 9】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非水溶媒となる無極性の絶縁性液体中でトナー粒子等の有色粒子が互いに凝集しにくく、かつ、電界によって有色粒子を高速に電気泳動させることである。

【解決手段】 ジメチルシリコンからなるキャリア液中に分散されるトナー粒子の表面には、片末端メタクリロキシ変性シリコンのシリコン基と塩基性基とが存在している。このシリコン基によって、トナー粒子同士が互いに凝集するのが抑制される。しかも、このシリコン基は親和性基として機能して、トナー粒子にキャリア液に対する親和性が付与される。これにより、トナー粒子をキャリア液中に均一に分散させることが可能となる。加えて、トナー粒子の表面に存在する塩基性基により、トナー粒子の帯電量を確保することが可能となる。よって、非水溶媒となる無極性の絶縁性液体中でトナー粒子等の有色粒子が互いに凝集しにくく、かつ、電界によって有色粒子を高速に電気泳動させることができる。

【選択図】 図 1

特願 2004-011937

出願人履歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

2002年 5月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー